This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

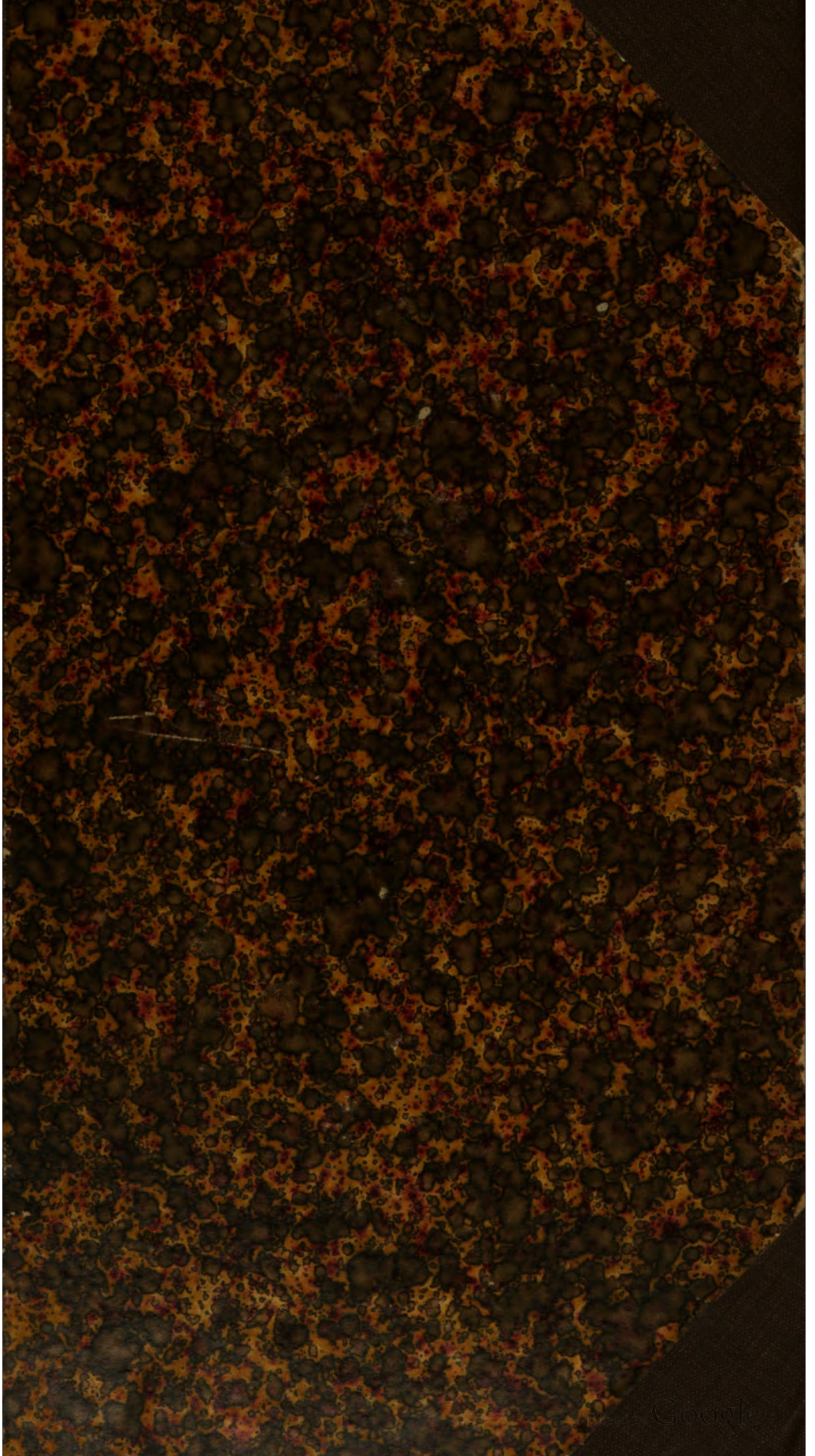
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



HARVARD UNIVERSITY.

LIBRARY

OF THE

MUSEUM OF COMPARATIVE ZOÖLOGY.

4975.

Exchange.

Aug. 17, 1898 - April 28, 1900.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

APR 23 1900

MÉMOIRES

DE LA SOCIÉTÉ DES

SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

Digitized by Google

Digitized by Google

MÉMOIRES

DE LA SOCIÉTÉ

DES SCIENCES

PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

5e Série

TOME III

PARIS

GAUTHIER-VILLARS & FILS

IMPRIMEURS-LIBRAIRES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES, SUCCESSEURS DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

A BORDEAUX

CHEZ FERET ET FILS, LIBRAIRES

15, cours de l'Intendance, 15

1899

Digitized by Google

Digitized by Google

1993

AUG 27 1898

4978

MÉMOIRES

DE LA SOCIÉTÉ

DES SCIENCES

PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

5e Série

TOME III

1er Cahier

PARIS

GAUTHIER-VILLARS & FILS

IMPRIMEURS-LIBRAIRES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES, SUCCESSEURS DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

A BORDEAUX

CHEZ FERET ET FILS, LIBRAIRES

15, cours de l'Intendance, 15

1898

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

AUG 17 1898

OPTIQUE GÉOMÉTRIQUE

8e MÉMOIRE

COMPLÉMENT

AUX PROPRIÉTÉS POLARISATRICES DES FAISCEAUX DE RAYONS EN GÉNÉRAL

PAR M. L'ABBÉ ISSALY

INTRODUCTION

Cette nouvelle étude n'est qu'un appendice de celle qui a été récemment publiée par nous, sur cette même matière, dans le présent Recueil.

Retrouver et compléter, à l'aide de l'analyse seule, les formules de Biot relatives au passage de la lumière polarisée à travers *deux* lames cristallines; étendre la méthode de l'illustre auteur au cas de trois, voire de quatre lames, en ayant soin d'en développer convenablement les calculs; indiquer enfin la marche à suivre pour aborder le cas général : tel sera l'objet de nos premières recherches.

Cela fait, nous jetterons un coup d'œil rétrospectif sur les propriétés dont jouit le parallélogramme qualifié, dans notre dernier travail, de *déviateur*. On verra que les directions de ses diagonales, notamment, peuvent servir de thème à des rapprochements inattendus et, à notre avis, fort dignes de remarque.

Finalement, il y aura lieu de reprendre, avec nos coordon-

Digitized by Google

nées obliques, l'étude des lignes neutres produites par les cristaux, attendu que les éléments dont nous disposons à cette heure nous mettent en mesure d'éclairer d'un jour tout nouveau cette belle et importante question.

I

Polarisation chromatique. — Cas de deux lames minces cristallisées.

1. I. — *Formules préliminaires.* — Notre théorie de la polarisation chromatique (VII, n° 22) réduite au cas constitutif où la lumière est homogène, et appliquée à *une seule* lame, nous a conduit aux relations suivantes (62′) :

$$(1)\qquad \begin{cases} \mathfrak{A}^2 = p_0'^2 \cos^2\psi + q_e'^2 \cos^2(2\psi' - \psi), \\ \mathfrak{B}^2 = p_0'^2 \sin^2\psi + q_e'^2 \sin^2(2\psi' - \psi), \end{cases}$$

formules dans lesquelles on a posé

$$(2)\quad p_0'^2 = \frac{\mathfrak{J}^2 \sin^2(2\psi' - i)}{\sin^2(2\psi' - i) + \sin^2 i}, \qquad q_e'^2 = \frac{\mathfrak{J}^2 \sin^2 i}{\sin^2(2\psi' - i) + \sin^2 i}.$$

Pour abréger, nous substituerons à cette notation, très significative pourtant, celle plus commode de Biot, savoir :

$$(1')\qquad \begin{cases} F_o = O \cos^2\psi + E \cos^2(2\psi' - \psi), \\ F_e = O \sin^2\psi + E \sin^2(2\psi' - \psi), \end{cases}$$

conjointement avec

$$(2')\qquad \frac{O}{\sin^2(2\psi' - i)} \leqq \frac{E}{\sin^2 i} = \frac{I}{\sin^2(2\psi' - i) + \sin^2 i},$$

et nous rappellerons, à ce propos, que ψ et ψ' y désignent respectivement les angles que la trace horizontale OX du plan de polarisation primitive $y = 0$ fait avec la trace OA de la section principale de l'analyseur et avec la direction OA′ de

Digitized by Google

l'axe de la lame. Quant à I, c'est l'intensité totale du faisceau incident donné.

Actuellement, supposons que, l'incidence restant toujours normale, la lumière ait à traverser n lames à faces parallèles et dont les axes respectifs soient orientés d'une manière quelconque dans les plans de ces faces. On aura, pour la lame de rang k, *prise isolément*,

$$(1'') \qquad \begin{cases} F_o = O_k \cos^2\psi + E_k \cos^2(2\psi'_k - \psi), \\ F_e = O_k \sin^2\psi + E_k \sin^2(2\psi'_k - \psi), \end{cases}$$

système auquel il faut adjoindre la suite de rapports égaux

$$(2'') \qquad \frac{O_k}{\sin^2(2\psi'_k - i_k)} = \frac{E_k}{\sin^2 i_k} = \frac{I}{\sin^2(2\psi'_k - i_k) + \sin^2 i_k},$$

ce qui implique l'identité générale

$$(i) \qquad O_k + E_k = I.$$

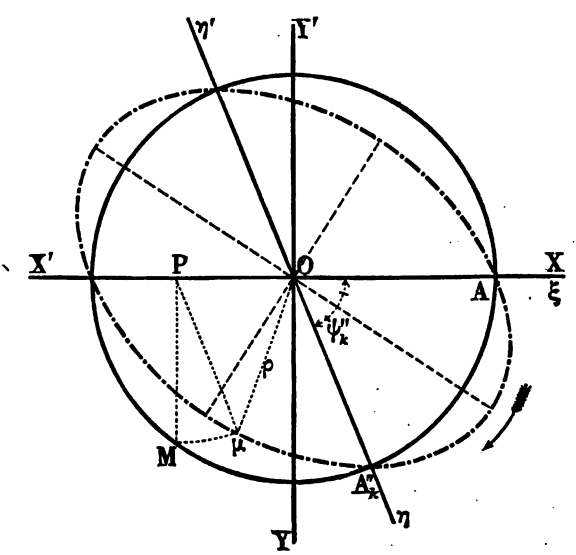


Fig. 1.

La signification géométrique des facteurs O_k, E_k (données directes de l'expérience) est aisée à reconnaître.

Soit, en effet, $X^2 + Y^2 = I$ l'équation du cercle de rayon $\sqrt{I}$

rapporté aux axes rectangulaires OX, OY. Si l'on incline sur OX toutes ses ordonnées, de manière à ce qu'elles fassent avec cet axe un angle égal à $2\psi'_k$, on transformera ainsi ce cercle en une ellipse d'équation

$$\xi^2 + \eta^2 = I, \tag{3}$$

rapportée à ses diamètres conjugués *égaux*, dirigés *(fig. 1)* suivant les nouveaux axes $O\xi$, $O\eta$.

Un rayon vecteur quelconque $O\mu$ de cette ellipse ayant pour équation

$$\frac{\eta_i}{\xi} = \frac{\sin i_k}{\sin (2\psi'_k - i_k)} = \frac{\sqrt{E_k}}{\sqrt{O_k}} = \frac{q'_{e,k}}{p'_{o,k}},$$

les carrés des coordonnées de son extrémité μ seront donnés par les formules

$$(4) \quad \begin{cases} \xi^2 = \dfrac{I \sin^2 (2\psi'_k - i_k)}{\sin^2 (2\psi'_k - i_k) + \sin^2 i_k} = O_k = p'^2_{o,k}, \\ \eta_i^2 = \dfrac{I \sin^2 i_k}{\sin^2 (2\psi'_k - i_k) + \sin^2 i_k} = E_k = q'^2_{e,k}. \end{cases}$$

Il s'ensuit que $\sqrt{O_k}$, $\sqrt{E_k}$ représentent précisément les composantes (obliques) du vecteur $O\mu$, pris dans l'ellipse (3), vecteur dont le carré a d'ailleurs pour expression :

$$\rho^2 = \xi^2 + \eta_i^2 + 2\xi\eta \cos 2\psi'_k.$$

Comme il nous serait fort difficile d'aborder *directement* la recherche des valeurs de F_o et de F_e dans le cas de n lames, nous effectuerons les calculs pour les cas consécutifs de deux, de trois et même de quatre lames, laissant au lecteur le soin de traiter, s'il le veut bien, le cas général à l'aide des indications que nous serons bientôt à même de lui fournir (§ III).

2. II. — *Cas de deux lames.* — A l'instar du cas simple traité dans notre dernier Mémoire, nous procéderons pour le cas actuel et les suivants par identités trigonométriques.

Digitized by Google

Soient donc

$$(a_2)\quad \begin{cases} [\sin^2(i_1+i_2)+\cos^2(i_1+i_2)](\sin^2 i_2'+\cos^2 i_2')=1. \\ [\sin^2(i_1-i_2)+\cos^2(i_1-i_2)](\sin^2 i_2'+\cos^2 i_2')=1. \end{cases}$$

En vue d'une classification méthodique des résultats, multiplions les deux membres de la première par $a+b_2$, et ceux de la seconde par b_1+l, sommes partielles *indéterminées* constituant une somme totale constante égale à I; ajoutant ensuite, il viendra

$$(b_2)\quad \begin{cases} \quad a\,[\sin^2(i_1+i_2+i_2')+\cos^2(i_1+i_2+i_2')] \\ +\,b_1[\sin^2(i_1-i_2-i_2')+\cos^2(i_1-i_2-i_2')] \\ +\,b_2[\sin^2(i_1+i_2-i_2')+\cos^2(i_1+i_2-i_2')] \\ +\,l\,[\sin^2(i_1-i_2+i_2')+\cos^2(i_1-i_2+i_2')]=\mathrm{I}, \end{cases}$$

nouvelle identité qui implique, comme on le voit, la condition

$$(c_2)\qquad a+(b_1+b_2)+l=\mathrm{I}.$$

Pour exprimer analytiquement le dédoublement physique du faisceau donné en un faisceau ordinaire F_o et un faisceau extraordinaire F_e, l'expérience prouve qu'il suffit, ici encore, de grouper à part les termes qui contiennent les cosinus et ceux qui contiennent les sinus, en sorte qu'on a pour le premier faisceau, par exemple,

$$(5)\quad \begin{cases} F_o=a\cos^2(i_1+i_2+i_2')+b_1\cos^2(i_1-i_2+i_2') \\ \qquad\qquad +\,b_2\cos^2(i_1+i_2-i_2')+l\cos^2(i_1-i_2+i_2'). \end{cases}$$

Ceci posé, faisons

$$(d_2)\quad \begin{cases} i_1=\psi_1', \\ i_2=\pm(\psi_2'-\psi_1'), \\ i_2'=\pm(\psi-\psi_2'), \end{cases}$$

les angles ψ_1', ψ_2' désignant les azimuts des axes des lames L_1, L_2, et ψ gardant sa signification initiale (n° 1). Si l'on convient de ne prendre pour ces différences que des valeurs positives, on aura par substitution

$$(5')\quad \begin{cases} F_o=a\cos^2\psi+b_1\cos^2(2\psi_1'-\psi)+b_2\cos^2(2\psi_2'-\psi) \\ \qquad\qquad +\,l\cos^2[2(\psi_2'-\psi_1')-\psi], \end{cases}$$

Digitized by Google

et l'on se trouve ainsi amené à déterminer les quatre paramètres inconnus a, b_1, b_2, l.

Telle est, comme on le sait, la méthode à laquelle, en fin de compte, s'attache Biot (1); mais ce qu'on n'ignore pas non plus, c'est qu'il y regarde comme impossible la détermination de l'une des quatre inconnues, celle de a, notamment.

Pour prouver qu'il n'en est rien, neutralisons successivement, tout d'abord, l'action des deux lames L_1, L_2, en faisant $\psi'_2 = 0$, puis $\psi'_1 = 0$. Que si, pour la première de ces opérations, en particulier, on a soin (en vue d'obtenir une différence positive) d'intervertir momentanément l'ordre des lames, l'équation donnera, en premier lieu, pour ce cas, et, en second lieu, pour celui de $\psi'_1 = 0$:

$$(e_2) \quad \begin{cases} F_o = (a + b_2)\cos^2\psi + (b_1 + l)\cos^2(2\psi'_1 - \psi), \\ F_o = (a + b_1)\cos^2\psi + (b_2 + l)\cos^2(2\psi'_2 - \psi); \end{cases}$$

d'où l'on tire

$$(f_2) \quad \begin{cases} a + b_2 = O_1, \\ a + b_1 = O_2, \end{cases} \qquad (f'_2) \quad \begin{cases} b_1 + l = E_1, \\ b_2 + l = E_2, \end{cases}$$

en même temps que les deux conditions

$$(6) \qquad O_1 + E_1 = O_2 + E_2 = I,$$

lesquelles ramènent forcément le problème à trois équations entre quatre inconnues.

Il s'agit de voir si la quatrième équation requise est d'une formation impossible. Or, l'idée qui se présente d'elle-même, c'est d'exprimer que les lames L_1, L_2 coïncident sous une orientation *quelconque;* faisant donc, avant tout, $\psi'_1 = \psi'_2$ dans (5'), cette équation se réduit à

$$(g_2) \qquad F_o = (a + l)\cos^2\psi + (b_1 + b_2)\cos^2(2\psi'_1 - \psi).$$

---

(1) *Traité général de Physique*, IV, p. 441.

Digitized by Google

Mais il est évident que cette nouvelle expression de F_0 doit, *a priori*, pouvoir faire retrouver les cas particuliers précédents de $\psi'_1 = \psi'_2 = 0$. Cela exige que $a + l$ et $b_1 + b_2$ soient des fonctions *symétriques* de O_1, O_2, E_1, E_2. En les supposant linéaires aussi (particularité que la marche du calcul insinue et que la suite justifiera pleinement), nous sommes conduit à poser

$$(h_2)\quad \begin{cases} a + l = \frac{1}{2}[(a + b_2) + (a + b_1)] = \frac{1}{2}(O_1 + O_2), \\ b_1 + b_2 = \frac{1}{2}[(b_1 + l) + (b_2 + l)] = \frac{1}{2}(E_1 + E_2). \end{cases}$$

Ce système, à cause de la condition qu'il implique, savoir :

$$\frac{1}{2}(O_1 + O_2) + \frac{1}{2}(E_1 + E_2) = I,$$

va nous fournir *exclusivement* et, en outre, sans incompatibilités, la quatrième des équations demandée.

Pour procéder toutefois avec ordre au calcul d'élimination devenu désormais possible, il convient de déterminer d'abord a et l au moyen de $a + l$ et de $a - l$. On trouve de la sorte

$$(7)\quad \begin{cases} a = \frac{1}{2}(O_1 + O_2) - \frac{1}{4}(E_1 + E_2), \\ l = \frac{1}{4}(E_1 + E_2); \end{cases}$$

ou bien

$$(7')\quad \begin{cases} a = \frac{1}{2}\Sigma O - \frac{1}{4}\Sigma E, \\ l = \frac{1}{4}\Sigma E. \end{cases}$$

Comme, d'autre part,

$$b_1 = O_2 - a = E_1 - l,$$
$$b_2 = O_1 - a = E_2 - l,$$

Digitized by Google

on en conclut, pour la solution complète du problème,

$$(8)\qquad \begin{cases} a = \frac{1}{2}\Sigma 0 - \frac{1}{4}\Sigma E, \\ b_1 = \frac{1}{2}(\Sigma 0 - 20_1) + \frac{1}{4}\Sigma E, \\ b_2 = \frac{1}{2}(\Sigma 0 - 20_2) + \frac{1}{4}\Sigma E, \\ l = \frac{1}{4}\Sigma E. \end{cases}$$

Nous ne nous arrêterons pas à l'examen de ses cas particuliers, nous bornant à faire observer que, eu égard à (6), les *trois* dernières inconnues peuvent être exprimées en fonction de E_1 et de E_2 *seulement*. Il en est du reste ainsi des $n - 1$ dernières dans le cas général.

II

Calculs relatifs au cas de trois lames.

3. Les quatre identités trigonométriques dont dépend le cas actuel sont :

$$(a_3)\qquad \begin{cases} [\sin^2(i_1+i_2+i_3)+\cos^2(i_1+i_2+i_3)](\sin^2 i'_3+\cos^2 i'_3)=1, \\ [\sin^2(i_1+i_2-i_3)+\cos^2(i_1+i_2-i_3)](\sin^2 i'_3+\cos^2 i'_3)=1, \\ [\sin^2(i_1-i_2-i_3)+\cos^2(i_1-i_2-i_3)](\sin^2 i'_3+\cos^2 i'_3)=1, \\ [\sin^2(i_1-i_2+i_3)-\cos^2(i_1-i_2+i_3)](\sin^2 i'_3+\cos^2 i'_3)=1. \end{cases}$$

Voici, d'autre part, les binômes multiplicateurs que nous leur associerons respectivement :

$$(a+b_3),\quad (c_1+b_2),\quad (c_2+b_1),\quad (c_3+l),$$

les indéterminées qui les composent étant soumises à la condition

$$(c_3)\qquad a+(b_1+b_2+b_3)+(c_1+c_2+c_3)+l=\mathrm{I},$$

Digitized by Google

ou bien

$$(c'_3) \qquad a + \Sigma b + \Sigma c + l = \mathrm{I}.$$

A l'aide de ce tableau, on reconnaîtra sans peine que, par analogie avec le cas ci-dessus, on a

$$(9)\quad F_o = \begin{cases} a\cos^2(i_1+i_2+i_3+i'_3) + b_1\cos^2(i_1-i_2-i_3-i'_3) \\ + b_2\cos^2(i_1+i_2-i_3-i'_3) + b_3\cos^2(i_1+i_2+i_3-i'_3) \\ + c_1\cos^2(i_1+i_2-i_3+i'_3) + c_2\cos^2(i_1-i_2-i_3+i'_3) \\ + c_3\cos^2(i_1-i_2+i_3+i'_3) + l\cos^2(i_1-i_2+i_3-i'_3). \end{cases}$$

Introduisons dans cette formule, avec l'azimut ψ de la section principale du prisme, les azimuts ψ'_1, ψ'_2, ψ'_3 des axes de nos trois lames L_1, L_2, L_3, et, pour cela, posons

$$(d_3) \qquad \begin{cases} i_1 = \psi'_1, & i_3 = \pm(\psi'_3 - \psi'_2), \\ i_2 = \pm(\psi'_2 - \psi'_1), & i'_3 = \pm(\psi - \psi'_3). \end{cases}$$

En prenant, ici encore, les valeurs positives de ces différences, l'expression de F_o deviendra

$$(9')\quad F_o = \begin{cases} a\cos^2\psi + b_1\cos^2(2\psi'_1-\psi) \\ + b_2\cos^2(2\psi'_2-\psi) + b_3\cos^2(2\psi'_3-\psi) \\ + c_1\cos^2[2(\psi'_3-\psi'_2)-\psi] + c_2\cos^2[2(\psi'_3-\psi'_1)-\psi] \\ + c_3\cos^2[2(\psi'_2-\psi'_1)-\psi] + l\cos^2[2(\psi'_3-\psi'_2+\psi'_1)-\psi]. \end{cases}$$

1° Pour procéder à la détermination de nos huit coefficients inconnus, imaginons qu'on supprime d'abord successivement toutes les lames, sauf une. Il faudra poser, à cet effet, $\psi'_2 = \psi'_3 = 0$, puis $\psi'_1 = \psi'_3 = 0$, et enfin $\psi'_1 = \psi'_2 = 0$. Or, à l'aide d'une interversion momentanée des lames L_1 et L_2 analogue à celle opérée dans le cas précédent, on trouve que ces trois groupes d'hypothèses réduisent la valeur de F_o aux trois formes

$$(e_3) \quad \begin{cases} F_o = (a+b_2+b_3+c_1)\cos^2\psi + (b_1+c_2+c_3+l)\cos^2(2\psi'_1-\psi), \\ F_o = (a+b_3+b_1+c_2)\cos^2\psi + (b_2+c_3+c_1+l)\cos^2(2\psi'_2-\psi), \\ F_o = (a+b_1+b_2+c_3)\cos^2\psi + (b_3+c_1+c_2+l)\cos^2(2\psi'_3-\psi). \end{cases}$$

Digitized by Google

De là on déduit les relations fondamentales

$$(f_3)\quad \begin{cases} a+b_2+b_3+c_1=O_1, & b_1+c_2+c_3+l=E_1,\\ a+b_3+b_1+c_2=O_2, & b_2+c_3+c_1+l=E_2,\\ a+b_1+b_2+c_3=O_3, & b_3+c_1+c_2+l=E_3, \end{cases}$$

les quantités O_1, O_2, ... introduites étant, comme on l'a répété maintes fois, *isolément observables*. Rapprochées de (c_3), on reconnaît que ces six formules impliquent les trois conditions

$$(10)\qquad O_1+E_1=O_2+E_2=O_3+E_3=I.$$

Elles donnent en outre

$$(g_3)\quad \begin{cases} 3a+2\Sigma b+\Sigma c=O_1+O_2+O_3=\Sigma O,\\ \Sigma b+2\Sigma c+3l=E_1+E_2+E_3+\Sigma E, \end{cases}$$

ce qui nous montre que, pour pouvoir déterminer a et l, il suffirait que Σb et Σc fussent connus.

2° Pour calculer, ou plutôt, pour préparer dès à présent le calcul de ces deux dernières sommes, concevons que, par une nouvelle opération faite sur les lames, on n'en supprime plus qu'une seule sur trois. Nous exprimerons cette hypothèse en faisant successivement $\psi'_1=0$, $\psi'_2=0$, $\psi'_3=0$ dans (9'). Or, pour ces divers cas, cette formule nous donne les valeurs de F_o suivantes :

$$(e'_3)\quad \begin{cases} F_o=(a+b_1)\cos^2\psi+\ldots+(c_1+l)\cos^2[2(\psi'_3-\psi'_2)-\psi],\\ F_o=(a+b_2)\cos^2\psi+\ldots+(c_2+l)\cos^2[2(\psi'_3-\psi'_1)-\psi],\\ F_o=(a+b_3)\cos^2\psi+\ldots+(c_3+l)\cos^2[2(\psi'_2-\psi'_1)-\psi], \end{cases}$$

et l'on observe que les termes négligés sont, de fait, pratiquement stériles, vu qu'ils ne donnent lieu qu'à des équations de condition identiquement vérifiées par la solution finale et unique du problème.

Cela étant, d'après le cas déjà résolu de deux lames, on doit avoir

$$(h_3)\quad \begin{cases} b_1=\frac{1}{2}(O_2+O_3)-\frac{1}{4}(E_1+E_2)-a,\\ b_2=\frac{1}{2}(O_3+O_1)-\frac{1}{4}(E_3+E_1)-a,\\ b_3=\frac{1}{2}(O_1+O_2)-\frac{1}{4}(E_1+E_2)-a, \end{cases}$$

Digitized by Google

et aussi

$$(h'_3)\qquad \begin{cases} c_1 = \frac{1}{4}(E_2 + E_3) - l, \\ c_2 = \frac{1}{4}(E_3 + E_1) - l, \\ c_3 = \frac{1}{4}(E_1 + E_2) - l; \end{cases}$$

d'où l'on tire

$$(i_3)\qquad \begin{cases} \Sigma b = \Sigma O - \frac{1}{2}\Sigma E - 3a, \\ \Sigma c = \frac{1}{2}\Sigma E - 3l. \end{cases}$$

Comparant avec (g_3), il vient

$$(k_3)\qquad \begin{cases} a + l = \frac{1}{3}\Sigma O - \frac{1}{6}\Sigma E. \\ a - l = \frac{1}{3}(\Sigma O - \Sigma E) - \frac{1}{3}(\Sigma b - \Sigma c). \end{cases}$$

Or, quoique de ce double système on puisse déduire que $\Sigma b + \Sigma c$ est égal à $\frac{1}{2}\Sigma E$, on reconnaît qu'une huitième et dernière équation est indispensable pour la détermination complète de a et de l.

3° Nous l'obtiendrons, cette équation, en écrivant que les trois lames coïncident entre elles pour une direction donnée quelconque, c'est-à-dire en faisant $\psi'_1 = \psi'_2 = \psi'_3$. On trouve ainsi

$$F_o = \begin{cases} (a + c_1 + c_2 + c_3)\cos^2\psi \\ + (b_1 + b_2 + b_3 + l)\cos^2(2\psi'_1 - \psi), \end{cases}$$

ou bien

$$F_o = (a + \Sigma c)\cos^2\psi + (\Sigma b + l)\cos^2(2\psi'_1 - \psi).$$

Par le même raisonnement que plus haut, on est conduit à poser

$$(l_3)\qquad \begin{cases} a + \Sigma c = \frac{1}{3}(O_1 + O_2 + O_3) = \frac{1}{3}\Sigma O, \\ \Sigma b + l = \frac{1}{3}(E_1 + E_2 + E_3) = \frac{1}{3}\Sigma E, \end{cases}$$

Digitized by Google

Rapprochant ceci de (k_3), on en conclut

$$\Sigma b = \Sigma c = \frac{1}{3}\Sigma E,$$

et, par suite,

$$(m_3) \qquad a - l = \frac{1}{3}(\Sigma 0 - \Sigma E).$$

Finalement, on a donc

$$(11) \qquad \begin{cases} a = \frac{1}{3}\Sigma 0 - \frac{1}{4}\Sigma E, \\ l = \frac{1}{12}\Sigma E. \end{cases}$$

Il n'y a plus qu'à substituer ces valeurs dans (h_3) et (h'_3) pour avoir le tableau complet des valeurs des huit inconnues, savoir :

$$(12) \qquad \begin{cases} a = \frac{1}{3}\Sigma 0 - \frac{1}{4}\Sigma E, \\ b_1 = \frac{1}{6}(\Sigma 0 - 3 0_1) + \frac{1}{4}E_1, \\ b_2 = \frac{1}{6}(\Sigma 0 - 3 0_2) + \frac{1}{4}E_2, \\ b_3 = \frac{1}{6}(\Sigma 0 - 3 0_3) + \frac{1}{4}E_3, \\ c_1 = -\frac{1}{6}(\Sigma 0 - 3 0_1) + \frac{1}{4}E_1, \\ c_2 = -\frac{1}{6}(\Sigma 0 - 3 0_2) + \frac{1}{4}E_2, \\ c_3 = -\frac{1}{6}(\Sigma 0 - 3 0_3) + \frac{1}{4}E_3, \\ l = \frac{1}{12}\Sigma E. \end{cases}$$

Digitized by Google

III

Cas de quatre lames. — Généralisation de la méthode.

4. Ce nouveau cas dépend des huit identités comprises dans la formule

$$\left\{\begin{array}{l}[\sin^2(i_1 \pm i_2 \pm i_3 \pm i_4)\\ \qquad + \cos^2(i_1 \pm i_2 \pm i_3 \pm i_4)](\sin^2 i'_4 + \cos^2 i'_4) = 1.\end{array}\right.$$

Sans avoir besoin de les écrire isolément, il nous suffira, vu ce qui précède, de mettre en regard et les huit combinaisons d'angles qu'elles comprennent, et les sommes multiplicatrices partielles qu'il faut leur associer. On a ainsi

$$(a_4)\quad \left\{\begin{array}{ll} i_1+i_2+i_3+i_4, & (a+b_4),\\ i_1+i_2+i_3-i_4, & (c_4+b_3),\\ i_1+i_2-i_3+i_4, & (c_4+d_1),\\ i_1+i_2-i_3-i_4, & (c_2+b_2),\end{array}\right. \quad \left\{\begin{array}{ll} i_1-i_2-i_3+i_4, & (c_3+d_2),\\ i_1-i_2-i_3-i_4, & (c_3+b_1),\\ i_1-i_2+i_3+i_4, & (c_6+d_3),\\ i_1-i_2+i_3-i_4, & (l+d_4),\end{array}\right.$$

les seize indéterminées qui figurent dans ce tableau devant satisfaire à la condition

$$(c_4)\quad \left\{\begin{array}{l} a+(b_1+b_2+b_3+b_4)+(c_1+c_2+c_3+c_4+c_5+c_6)\\ \quad +(d_1+d_2+d_3+d_4)+l=1,\end{array}\right.$$

ou, plus simplement,

$$(c'_4)\qquad a+\Sigma b+\Sigma c+\Sigma d+l=1.$$

De ces préliminaires on déduit sans peine

$$(13)\ F_o=\left\{\begin{array}{l} a\cos^2(i_1+i_2+i_3+i_4+i'_4)+b_1\cos^2(i_1-i_2-i_3-i_4-i'_4)\\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ +d_4\cos^2(i_1-i_2+i_3+i_4-i'_4)+l\cos^2(i_1-i_2+i_3-i_4+i'_4).\end{array}\right.$$

Posant

$$(d_4)\qquad \left\{\begin{array}{ll} i_1=\psi'_1 & \\ i_2=\pm(\psi'_2-\psi'_1), & i_4=\pm(\psi'_4-\psi'_3),\\ i_3=\pm(\psi'_3-\psi'_2), & i'_4=\pm(\psi-\psi'_4),\end{array}\right.$$

Digitized by Google

et n'adoptant que les valeurs positives, on trouve pour F_o l'expression suivante, que nous écrivons en entier :

$$(13') \quad F_o = \begin{cases} a\cos^2\psi \\ + b_1\cos^2(2\psi_1' - \psi) + b_2\cos^2(2\psi_2' - \psi) \\ + b_3\cos^2(2\psi_3' - \psi) + b_4\cos^2(2\psi_4' - \psi) \\ + c_1\cos^2[2(\psi_4' - \psi_3'') - \psi] + c^2\cos^2[2(\psi_4' - \psi_2'') - \psi] \\ + c_3\cos^2[2(\psi_4' - \psi_1'') - \psi] + c_4\cos^2[2(\psi_3' - \psi_2'') - \psi] \\ + c_5\cos^2[2(\psi_3' - \psi_1'') - \psi] + c_6\cos^2[2(\psi_2' - \psi_1'') - \psi] \\ + d_1\cos^2[2(\psi_4' - \psi_3' + \psi_2'') - \psi] + d_2\cos^2[2(\psi_4' - \psi_3' + \psi_1'') - \psi] \\ + d_3\cos^2[2(\psi_4' - \psi_2' + \psi_1'') - \psi] + d_4\cos^2[2(\psi_3' - \psi_2' + \psi_1'') - \psi] \\ + l\cos^2[2(\psi_4' - \psi_3' + \psi_2' - \psi_1'') - \psi]. \end{cases}$$

1° En neutralisant successivement toutes les lames sauf une, on est amené à poser d'abord $\psi_2'' = \psi_3'' = \psi_4'' = 0$, puis $\psi_1'' = \psi_3'' = \psi_4'' = 0$, etc. En tout quatre combinaisons qui réduisent la formule précédente à

$$(e_4) \quad \begin{cases} F_o = (a + b_2 + b_3 + b_4 + c_1 + c_2 + c_4 + d_1)\cos^2\psi \\ \quad + (b_1 + c_3 + c_5 + c_6 + d_2 + d_3 + d_4 + l)\cos^2(2\psi_1'' - \psi), \\ \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ F_o = (a + b_1 + b_2 + b_3 + c_4 + c_5 + c_6 + d_4)\cos^2\psi \\ \quad + (b_4 + c_1 + c_2 + c_3 + d_1 + d_2 + d_3 + l)\cos^2(2\psi_4'' - \psi). \end{cases}$$

On a donc les relations fondamentales

$$(f_4) \quad \begin{cases} a + b_2 + b_3 + b_4 + c_1 + c_2 + c_4 + d_1 = O_1, \\ a + b_1 + b_3 + b_4 + c_1 + c_3 + c_5 + d_2 = O_2, \\ a + b_1 + b_2 + b_4 + c_2 + c_3 + c_6 + d_3 = O_3, \\ a + b_1 + b_2 + b_3 + c_4 + c_5 + c_6 + d_4 = O_4, \end{cases}$$

jointes à ces autres :

$$(f_4') \quad \begin{cases} b_1 + c_3 + c_5 + c_6 + d_2 + d_3 + d_4 + l = E_1, \\ b_2 + c_2 + c_4 + c_6 + d_1 + d_3 + d_4 + l = E_2, \\ b_3 + c_1 + c_4 + c_5 + d_1 + d_2 + d_4 + l = E_3, \\ b_4 + c_1 + c_2 + c_3 + d_1 + d_2 + d_3 + l = E_4, \end{cases}$$

double système duquel on déduit les quatre conditions

$$(14) \quad O_1 + E_1 = O_2 + E_2 = O_3 + E_3 = O_4 + E_4 = I,$$

Digitized by Google

en même temps que

$$(g_4)\begin{cases} 4a + 3\Sigma b + 2\Sigma c + \Sigma d = O_1 + O_2 + O_3 + O_4 = \Sigma O, \\ \Sigma b + 2\Sigma c + 3\Sigma d + 4l = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 = \Sigma E. \end{cases}$$

Ces deux dernières équations font dépendre, on le voit, la détermination de a et l de celle, préalable, des trois sommes Σb, Σc, Σd.

2° Supprimons maintenant l'action de deux lames. Il nous faut, pour cela, poser $\psi'_3 = \psi'_4 = 0$, puis $\psi'_2 = \psi'_4 = 0$, etc., ce qui donne les six combinaisons suivantes :

$$(e'_4)\begin{cases} F_o = (a + b_3 + b_4 + c_1)\cos^2\psi + \ldots + (c_6 + d_3 + d_4 + l)\cos^2[2(\psi'_2 - \psi'_1) - \psi], \\ F_o = (a + b_2 + b_4 + c_2)\cos^2\psi + \ldots + (c_5 + d_2 + d_4 + l)\cos^2[2(\psi'_3 - \psi'_1) - \psi], \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ F_o = (a + b_1 + b_2 + c_6)\cos^2\psi + \ldots + (c_1 + d_1 + d_2 + l)\cos^2[2(\psi'_4 - \psi'_3) - \psi]. \end{cases}$$

Or, d'après le cas de deux lames, on doit avoir

$$(h_4)\begin{cases} b_1 + b_2 + c_6 = \frac{1}{2}(O_3 + O_4) - \frac{1}{4}(E_3 + E_4) - a, \\ b_1 + b_3 + c_5 = \frac{1}{2}(O_2 + O_4) - \frac{1}{4}(E_2 + E_4) - a, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ b_3 + b_4 + c_1 = \frac{1}{2}(O_1 + O_2) - \frac{1}{4}(E_1 + E_2) - a, \end{cases}$$

comme aussi

$$(h'_4)\begin{cases} c_1 + d_1 + d_2 = \frac{1}{4}(E_3 + E_4) - l, \\ c_2 + d_1 + d_3 = \frac{1}{4}(E_2 + E_4) - l, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ c_6 + d_3 + d_4 = \frac{1}{4}(E_1 + E_2) - l. \end{cases}$$

De ces deux systèmes on déduit

$$(i_4)\begin{cases} 3\Sigma b + \Sigma c = \frac{3}{2}\Sigma O - \frac{3}{4}\Sigma E - 6a, \\ \Sigma c + 3\Sigma d = \frac{3}{4}\Sigma E - 6l, \end{cases}$$

Digitized by Google

et, par suite,

$$a - l = \frac{1}{4}(\Sigma O - \Sigma E) - 2(\Sigma b - \Sigma d).$$

Mais de (g_4) on tire semblablement

$$a - l = \frac{1}{4}(\Sigma O - \Sigma E) - \frac{1}{2}(\Sigma b - \Sigma d),$$

d'où l'on voit que ces deux relations ne peuvent coexister que si l'on a $\Sigma b = \Sigma d$, et, par suite,

$$(j_4) \qquad a - l = \frac{1}{4}(\Sigma O - \Sigma E),$$

résultat à rapprocher de son analogue (m_3).

3° Pour détruire l'action de chaque lame prise isolément, il faut faire tour à tour $\psi'_4 = 0$, $\psi'_3 = 0$, $\psi'_2 = 0$, $\psi'_1 = 0$. L'équation (13′) prend alors l'une des quatre formes

$$(e'_4) \quad \begin{cases} F_0 = (a+b_4)\cos^2\psi + \ldots + (d_4+l)\cos^2[2(\psi'_3 - \psi'_2 + \psi'_1) - \psi], \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ F_0 = (a+b_1)\cos^2\psi + \ldots + (d_1+l)\cos^2[2(\psi'_4 - \psi'_3 + \psi'_2) - \psi]. \end{cases}$$

Or, d'après le cas de trois lames,

$$(l_4) \quad \begin{cases} b_1 = \frac{1}{3}(O_2 + O_3 + O_4) - \frac{1}{4}(E_2 + E_3 + E_4) - a, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ b_4 = \frac{1}{3}(O_1 + O_2 + O_3) - \frac{1}{4}(E_1 + E_2 + E_3) - a, \end{cases}$$

en même temps que

$$(l'_4) \quad \begin{cases} d_1 = \frac{1}{12}(E_2 + E_3 + E_4) - l, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ d_4 = \frac{1}{12}(E_1 + E_2 + E_3) - l. \end{cases}$$

Il en résulte

$$(m_4) \quad \begin{cases} \Sigma b = \Sigma O - \frac{3}{4}\Sigma E - 4a, \\ \Sigma d = \frac{1}{4}\Sigma E - 4l. \end{cases}$$

Digitized by Google

Ces nouvelles relations, on le vérifie sans peine, ne peuvent coexister avec (g_4) et (i_4) que si l'on a $\Sigma b = \Sigma d$, conséquence déjà signalée, et qui, dès lors, ne nous apprend rien de nouveau.

4° Une dernière équation, qui sera la seizième, nous manque pour la détermination complète de a et de l. L'analogie nous dit que nous l'obtiendrons en faisant coïncider les quatre lames dans une direction quelconque, c'est-à-dire en posant $\psi'_1 = \psi'_2 = \psi'_3 = \psi'_4$. Or, ces hypothèses réduisent (13′) à

$$(l''_4) \qquad F_0 = (a + l + \Sigma c)\cos^2\psi + (\Sigma b + \Sigma d)\cos^2(2\psi'_1 - \psi);$$

d'où, en vertu de considérations qui nous sont désormais familières,

$$(n_4) \qquad \begin{cases} a + l + \Sigma c = \frac{1}{4}(O_1 + O_2 + O_3 + O_4) = \frac{1}{4}\Sigma O, \\ \Sigma b + \Sigma d = \frac{1}{4}(E_1 + E_2 + E_3 + E_4) = \frac{1}{4}\Sigma E. \end{cases}$$

Rapprochant ceci de (i_4), on en déduit

$$(p_4) \qquad a + l = \frac{1}{4}\Sigma O - \frac{3}{16}\Sigma E,$$

et, finalement,

$$(14) \qquad \begin{cases} a = \frac{1}{4}\Sigma O - \frac{7}{32}\Sigma E, \\ l = \frac{1}{32}\Sigma E. \end{cases}$$

Il ne reste plus qu'à porter ces valeurs dans (l_4), (l'_4) et (h_4) pour en déduire les autres quatorze inconnues du problème.

Avant que de les écrire, il nous paraît bon de rappeler que nous en avons déjà fait connaître (sans démonstration, il est vrai) le système intégral au n° 533 du *Cosmos*, et cela dans le but d'en faire une application anticipée à certains phénomènes de polarisation *rotatoire*. Quoi qu'il en soit de cette particularité, les développements qui précèdent mettront désormais hors de doute l'exactitude *théorique* de nos résultats.

Digitized by Google

Voici les seize quantités en question :

$$
(15)\quad
\begin{cases}
a = \frac{1}{4}\Sigma 0 - \frac{7}{32}\Sigma E, \\
b_1 = \frac{11}{96}(\Sigma 0 - 4 0_1) + \frac{1}{8} E_1, \\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
b_4 = \frac{11}{96}(\Sigma 0 - 4 0_4) + \frac{1}{8} E_4, \\
c_1 = \frac{11}{96}(0_1 + 0_2 - 0_3 - 0_4) + \frac{1}{16}(E_1 + E_2), \\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
c_6 = \frac{11}{96}(0_3 + 0_4 - 0_1 - 0_2) + \frac{1}{16}(E_3 + E_4), \\
d_1 = -\frac{5}{32}(\Sigma 0 - 4 0_1) + \frac{1}{8} E_1, \\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
d_4 = -\frac{5}{32}(\Sigma 0 - 4 0_4) + \frac{1}{8} E_4, \\
l = \frac{1}{32}\Sigma E.
\end{cases}
$$

5. *Cas général.* — Nous ne prétendons pas donner ici les formules analytiques complètes qui résolvent le cas de n lames ; nous nous bornerons, à ce sujet, aux quelques remarques que voici :

(α) Le problème qui nous occupe est, dans tous les cas, un problème parfaitement déterminé, dépendant, pour n lames, des 2^{n-1} identités suivantes, donnant lieu à n^2 équations du *premier degré*, savoir :

$$
\begin{cases}
[\sin^2(i_1 \pm i_2 \pm i_3 \pm \ldots \pm i_n) \\
+ \cos^2(i_1 \pm i_2 \pm i_3 \pm \ldots \pm i_n)](\sin^2 i'_n + \cos^2 i'_n) = 1.
\end{cases}
$$

(β) Les n^2 termes que les valeurs de F_o et de F_e comprennent ont leurs coefficients, fonctions linéaires des $2n$ intensités partielles $0_1, 0_2, 0_3, \ldots, 0_n$ et $E_1, E_2, E_3, \ldots, E_n$, isolément observables deux à deux pour chaque lame, et soumises, conséquemment, aux n conditions

$$0_1 + E_1 = 0_2 + E_2 = 0_3 + E_3 = \ldots = 0_n + E_n = I.$$

Digitized by Google

(γ) Des n^2 inconnues que comporte la question, la première, c'est-à-dire celle qui dans F_0 multiplie $\cos^2\psi$, et la dernière, c'est-à-dire celle qui multiplie

$$\cos^2[2(\psi'_n - \psi'_{n-1} + \psi'_{n-2} - \ldots \pm \psi'_2 \mp \psi'_1) - \psi],$$

ont respectivement pour valeur

$$(\alpha_n)\quad \begin{cases} a = \dfrac{1}{n}\Sigma O - \dfrac{1}{n}\left(1 - \dfrac{1}{2^{n-1}}\right)\Sigma E, \\ l = \dfrac{1}{n}\dfrac{1}{2^{n-1}}\Sigma E, \end{cases}$$

à condition de poser

$$O_1 + O_2 + O_3 + \ldots + O_n = \Sigma O, \quad E_1 + E_2 + E_3 + \ldots + E_n = \Sigma E,$$

d'où cette relation, à la fois simple et constante :

$$a - l = \frac{1}{n}(\Sigma O - \Sigma E).$$

(δ) Quant aux $2(2^{n-1} - 1)$ autres inconnues, elles dépendent exclusivement de ces mêmes inconnues *extrêmes a et l* considérées dans les groupes que fournissent les n lames prises $n - 1$ à $n - 1$, $n - 2$ à $n - 2$, jusqu'à une à une, en sorte qu'il n'y a jamais que le premier et le dernier terme des valeurs correspondantes que prennent F_0 et F_e dans chacune de ces combinaisons qui soit à utiliser.

IV

Nouvelles propriétés des diagonales du parallélogramme déviateur.

6. I. — *Plans-limites d'homographie.* — Nous rappellerons d'abord que les carrés des demi-diagonales du parallélogramme déviateur (VII, n° 12) ont pour expressions

$$(16)\quad \begin{cases} \overline{OA}^2 = \omega_z^2 = p^2 + q^2 + 2pq\cos\Phi = p_1^2 + q_1^2 - 2p_1q_1\cos\Phi, \\ \overline{OA}'^2 = \omega_z'^2 = p'^2 + q'^2 + 2p'q'\cos\Phi = p_1'^2 + q_1'^2 - 2p_1'q_1'\cos\Phi, \end{cases}$$

Digitized by Google

valeurs auxquelles il est utile d'associer la suivante :

$$(17)\quad \overline{OA}''^2 = \omega_z''^2 = p''^2 + q''^2 + 2p'q'\cos\Phi = p_1''^2 + q_1''^2 - 2p_1'q_1'\cos\Phi,$$

dont la signification *distincte* nous est aussi connue.

En désignant, comme au lieu cité, par ψ, ψ', ψ'' les azimuts de ces trois vecteurs, les plans verticaux *de repère* P_A, $P_{A'}$, $P_{A''}$ dont ils déterminent les traces horizontales ont respectivement pour équations

$$(18)\quad \frac{Y}{X} = \frac{\sin\psi}{\sin(\Phi-\psi)} = \frac{p}{q},\quad \frac{Y}{X} = \frac{\sin\psi'}{\sin(\Phi-\psi')} = \frac{p'}{q'},\quad \frac{Y}{X} = \frac{\sin\psi''}{\sin(\Phi-\psi'')} = \frac{q''}{p''}.$$

Cela posé, considérons le cône moyen C_i de Malus relatif à OZ. Son équation peut s'écrire

$$(19)\quad \left\{\begin{array}{l} [(p_1\sin i - q\cos i)X + (q_1\sin i + p\cos i)Y]X \\ + [(p_1'\sin i - q'\cos i)X + (q_1'\sin i + p'\cos i)Y]Y \\ + [(p_1''\sin i - q''\cos i)X + (q_1''\sin i + p''\cos i)Y]Z = 0. \end{array}\right.$$

Égalant à zéro le coefficient de Z, on a

$$(20)\quad \frac{Y}{X} = \frac{q''\cos i - p_1''\sin i}{q_1''\sin i + p''\cos i} = \frac{\sin(\psi'' - i)}{\sin[\Phi - (\psi'' - i)]}.$$

C'est l'équation du plan tangent moyen $P_{A'',i}$ (au lieu de P_i, amphibologique désormais) du cône précédent, élément géométrique également bien connu. Mais quels peuvent donc être, nous demanderons-nous, les deux plans, verticaux eux aussi, qu'on obtient en annulant les coefficients des deux autres variables, c'est-à-dire les deux plans

$$(21)\quad \frac{Y}{X} = \frac{q\cos i - p_1\sin i}{q_1\sin i + p\cos i} = \frac{\sin(\psi - i)}{\sin[\Phi - (\psi - i)]},$$

$$(22)\quad \frac{Y}{X} = \frac{q'\cos i - p_1'\sin i}{q_1'\sin i + p'\cos i} = \frac{\sin(\psi - i')}{\sin[\Phi - (\psi' - i)]}\ ?\ldots$$

Pour le savoir, il nous suffit de remonter (VII, n° 30) à l'équation du plan général (moyen) d'homographie

$$\frac{Y}{X} = \frac{(q\cos i - p_1\sin i) + (q'\cos i - p_1'\sin i)\mu_i}{(q_1\sin i + p\cos i) + (q_1'\cos i + p'\cos i)\mu_i}.$$

Digitized by Google

Si l'on y donne à μ_i ses valeurs-limites, qui sont zéro et $\pm\infty$, on retombera précisément sur les plans (21) et (22). De là le nom de *plans-limites* ou encore *plans résiduels* (moyens) d'homographie qu'il convient de leur assigner.

On voit, en outre, que ces mêmes plans coïncident avec le plan tangent moyen (20) lorsque les diagonales du parallélogramme déviateur arrivent à coïncider tour à tour avec la trace OA' du plan tangent $P_{A'}$ à l'orthogonal du cône de Malus, $\frac{Y}{X}=\frac{q'}{p'}$, ou inversement.

Il s'ensuit que si l'on convient, pour préciser, de nommer première ou seconde demi-diagonale de ce parallélogramme les vecteurs OA, OA', nos deux plans pourront être distingués l'un de l'autre par les noms respectifs de premier ou second plan résiduel d'homographie.

Comme première application, nous ferons observer qu'en reprenant la notation introduite (VII, n° 12), ce n'est pas seulement entre les trois plans de repère (18) qu'on a les relations

$$(23)\qquad \psi'-\psi''=V,\quad \psi''-\psi=V',\quad \psi'-\psi=V'',$$

mais encore entre nos trois nouveaux plans moyens (20), (21), (22), et cela quelle que soit leur obliquité i, supposée toutefois commune à tous.

Remarquons, en second lieu, que, tandis que les plans $P_{A'}$ et P_A se mettent en coïncidence, le premier plan de polarisation Π ne fait qu'un, de son côté, avec le plan des ZX. C'est, au contraire, avec le plan des YZ qu'il se confond quand ce sont les plans de repère $P_{A''}$ et $P_{A'}$ qui coïncident.

En effet, on a pour l'équation du plan Π

$$\frac{Y}{X}=\frac{p''q-q''p}{p'q''-q'p''}=\frac{\omega_z\sin(\psi''-\psi)}{\omega'_z\sin(\psi'-\psi'')}=\frac{K'}{K};$$

d'où l'on déduit $Y=0$ ou $X=0$, selon que $\psi''=\psi$ ou que $\psi''=\psi'$.

A peine est-il besoin d'ajouter qu'à la triple série de plans que nous venons de signaler correspond une triple série de

Digitized by Google

plans *complémentaires*, dont les équations dérivent des premières, on le sait, par le seul changement de i en $i \pm \frac{\pi}{2}$.

7. II. — *Expression de l'angle d'un plan déviateur et d'un plan-limite d'homographie, d'obliquités quelconques.* — En cherchant, dans notre précédent Mémoire (VII, n° 18), l'expression de l'angle θ que fait le plan déviateur

$$\frac{Y}{X} = \frac{\sin \alpha_{i'}}{\sin (\Phi - \alpha_{i'})} + \frac{K'_\gamma u' + K'}{K - K_\gamma u'}, \tag{24}$$

avec le plan tangent (20), expression dans laquelle on a fait $u = \operatorname{tg} i$ et $u' = \operatorname{tg} i'$, on a trouvé

$$\operatorname{tg} \theta = - \frac{\Delta_{\gamma_1} uu' - \Delta_{\gamma_1} u' + \Delta_1 u + \Delta_2}{\Delta_{\gamma_1} uu' + \Delta_{\gamma_1} u' - \Delta_2 u + \Delta_1},$$

conjointement avec

$$\begin{cases} -\Delta_1 \sin^2 \Phi = -p'_1 K - q'_1 K', \\ \Delta_2 \sin^2 \Phi = p' K' - q' K, \end{cases} \quad \begin{cases} -\Delta_{\gamma_1} \sin^2 \Phi = q' K_\gamma + p' K'_\gamma, \\ \Delta_{\gamma_1} \sin^2 \Phi = q'_1 K'_\gamma - p'_1 K_\gamma. \end{cases} \tag{25}$$

Au surplus, les valeurs des binômes K, K', K_γ, K'_γ sont, comme on le sait,

$$\begin{cases} K : \sin^2 \Phi = K = p'q' - q'p' = p'_1 q'_1 - q'_1 p'_1, \\ K' : \sin^2 \Phi = K' = p'q - q'p = p'_1 q_1 - q'_1 p_1, \\ K_\gamma : \sin^2 \Phi = K_\gamma = p_1 p' + q_1 q' = p' p'_1 + q' q'_1, \\ K'_\gamma : \sin^2 \Phi = K'_\gamma = p' p_1 + q' q_1 = p'_1 p + q'_1 q. \end{cases} \tag{26}$$

Formons de même l'expression des angles ϑ et ϑ' que fait ce même plan déviateur (24) avec l'un ou l'autre des plans-limites ou résiduels (21) et (22). On trouve, en faisant le calcul pour le premier de ces angles d'abord,

$$\operatorname{tg} \vartheta = - \frac{E_{\gamma_1} uu' - E_{\gamma_1} u' + E_1 u + E_2}{E_{\gamma_1} uu' + E_{\gamma_1} u' - E_2 u + E_1}, \tag{27}$$

les coefficients E_1, E_2, ... qui ne sont plus, il est vrai, comme Δ_1, Δ_2, ... des *discriminants* (n° 14), étant toutefois, par ana-

Digitized by Google

logie avec (25), fournis par les relations

$$(28)\quad \begin{cases} -E_1\sin^2\Phi = -p_1K - q_1K', \\ E_2\sin^2\Phi = pK' - qK, \end{cases} \quad \begin{cases} -E_{\gamma_1}\sin^2\Phi = qK_\gamma + pK'_\gamma, \\ E_{\gamma_2}\sin^2\Phi = q_1K'_\gamma - p_1K_\gamma. \end{cases}$$

Pour passer aux fonctions similaires E'_1, E'_2, ... qui correspondent à l'angle ϑ', il suffira de remplacer dans ces dernières formules p, q, p_1, q_1 par p', q', p'_1, q'_1 sans toucher aux binômes K, K'_1, K_γ, K'_γ.

Ces divers calculs, et surtout ceux qui vont suivre, se simplifient beaucoup si l'on se souvient que l'on a (VII, n° 12) :

$$(29)\quad \begin{cases} p\sin\Phi = \omega_z\sin(\Phi-\psi), \\ q\sin\Phi = \omega_z\sin\psi, \end{cases} \quad \begin{cases} p_1\sin\Phi = \omega_z\cos\psi, \\ q_1\sin\Phi = \omega_z\cos(\Phi-\psi), \end{cases}$$

avec des expressions analogues pour les deux autres vecteurs OA', OA''. On en conclut (23)

$$(30)\quad \begin{cases} K\sin\Phi = -\omega'_z\omega''_z\sin(\psi'-\psi'') = -\omega'_z\omega''_z\sin V, \\ K'\sin\Phi = -\omega''_z\omega_z\sin(\psi''-\psi) = -\omega''_z\omega_z\sin V', \\ K_\gamma\sin\Phi = \omega'_z\omega''_z\cos(\psi'-\psi'') = \omega'_z\omega''_z\cos V, \\ K'_\gamma\sin\Phi = \omega''_z\omega_z\cos(\psi''-\psi) = \omega''_z\omega_z\cos V'. \end{cases}$$

8. Voici quelques cas particuliers remarquables des valeurs de ϑ et de ϑ' :

1° Lorsque les conditions pseudo-superficielles maxima $p_1 = q'_1$, $q = -p'$ sont vérifiées, on tire de (27)

$$(\mu)\quad \begin{cases} \vartheta_\mu = (2\psi - \psi'') + (i - i'), \\ \vartheta'_\mu = \Phi + (2\psi - \psi') - (i - i'). \end{cases}$$

2° Quand ce sont les conditions superficielles minima $p = -q'$, $q_1 = p'_1$ qui ont lieu, on trouve

$$(\nu)\quad \begin{cases} \vartheta_\nu = \psi'' - (i + i'), \\ -\vartheta'_\nu = \Phi - \psi'' + (i + i'). \end{cases}$$

3° Si la condition généralisée de Gauss

$$K''\sin^2\Phi = K'' = pq' - qp' = p_1q'_1 - q_1p'_1 = 0$$

Digitized by Google

est satisfaite, il vient, après suppression du facteur commun $K'_\gamma u' + K'$, ou du cas particulier $i' = \psi' - \psi$, la valeur de ϑ correspondante, savoir : $\vartheta_k = \sigma_0 + i$, en convenant de poser $\operatorname{tg} \sigma_0 = \dfrac{p + q'}{q_1 - p'_1}$.

Ces divers résultats sont à rapprocher de leurs analogues (VII, n° 8).

9. III. — *Relations homographiques correspondantes.* — Reprenons la relation homographique déjà signalée (VI, n° 31) :

$$(p_1 u - q) + (p'_1 u - q')\,\mu_i + (q_1 u + p)\,\nu_i + (q'_1 u + p')\,\mu_i \nu_i = 0.$$

Si l'on y fait $\nu_i = \dfrac{q - p_1 u}{q_1 u + p}$ (trace du premier plan résiduel), il vient $\mu_i = 0$, c'est-à-dire l'axe OX.

De même, en y posant $\nu_i = \dfrac{q' - p'_1 u}{q'_1 u + p'}$ (trace du deuxième plan résiduel), on trouve $\mu_i = \infty$, c'est-à-dire l'axe OY.

Ainsi les axes coordonnés sont, quel que soit i, les directions pseudo-conjuguées des traces des plans résiduels (21) et (22) relativement à la conique *indicatrice* moyenne

$$(31)\quad (p_1 u - q) X^2 + [(p'_1 u - q') + (q_1 u + p)] XY + (q'_1 u + p') Y^2 = 1.$$

La conique indicatrice complémentaire conduirait *aux mêmes résultats* par rapport aux perpendiculaires menées aux deux traces des plans qui nous occupent.

V

Retour aux lignes neutres des cristaux à deux axes.

10. Si nous remontons à l'équation (VII, 56) du cône *rotatoire* moyen $C_{i,v}$ de Malus, lequel n'est autre que la généralisation du cône (19) ou C_i, on reconnaîtra sans peine que cette

Digitized by Google

équation peut aussi s'écrire

$$(32)\quad \begin{cases} [(p_1 \sin i - q \cos i)X + (q_1 \sin i + p \cos i)Y]X \\ + [(p'_1 \sin i - q' \cos i)X + (q'_1 \sin i + p' \cos i)Y]Y \\ + [(s''_{i'} \sin i - s''_{i'} \cos i)X + (t''_{i'} \sin i + t''_{i'} \cos i)Y]Z = 0, \end{cases}$$

en posant, comme au n° 7 du Mémoire indiqué,

$$(33)\quad \begin{cases} s''_{i'} = q'' \cos i' - p''_1 \sin i', \\ t''_{i'} = q''_1 \sin i' + p'' \cos i', \end{cases} \qquad \begin{cases} s''_{i'} = q'' \sin i' + p''_1 \cos i', \\ t''_{i'} = q''_1 \cos i' - p'' \sin i'. \end{cases}$$

Outre la génératrice OZ que tous ces cônes ont en commun, ils passent aussi par une seconde génératrice OL_i, dont les équations, on le sait, sont indépendantes de i, mais qui, lorsque i' varie, a pour lieu géométrique le cône qualifié jadis par nous de *déviateur*.

Comme les quatre premiers termes des équations soit du cône C_i, soit du cône $C_{i,i'}$ sont exactement les mêmes, si l'on coupe à la fois ces deux surfaces par un plan horizontal quelconque $Z = \zeta$, on obtiendra deux coniques générales d'intersection A_i et $A_{i,i'}$ nécessairement *homothétiques*. Or, ces courbes sont, de plus, *bipolaires;* car pour ne parler ici que de la conique $A_{i,i'}$, on vérifie aisément qu'elle passe et par l'origine O_ζ, et par la trace $O_{i'}$ de l'antinormale $OL_{i'}$ sur le plan $Z = \zeta$. Cette trace $O_{i'}$ a d'ailleurs pour coordonnées

$$(34)\quad \begin{cases} X_{i'} = -\dfrac{\omega''_z}{\omega_z} \dfrac{\sin(\psi' - \psi'' + i')}{\sin(\psi' - \psi)} \zeta = -\dfrac{\omega''_z}{\omega_z} \dfrac{\sin(V + i')}{\sin V''} \zeta, \\ Y_{i'} = \dfrac{\omega''_z}{\omega'_z} \dfrac{\sin(\psi - \psi'' + i')}{\sin(\psi' - \psi)} \zeta = -\dfrac{\omega''_z}{\omega'_z} \dfrac{\sin(V' + i')}{\sin V''} \zeta, \end{cases}$$

et son lieu géométrique est l'ellipse

$$(35)\qquad \omega_z^2 X_i^2 + \omega_z'^2 Y_i^2 + 2\omega_z \omega'_z \cos V''. X_i Y_i = \omega_z''^2 \zeta^2,$$

section du cône déviateur par notre plan horizontal.

Quant à la tangente à l'origine relative à la conique $A_{i,i'}$, son équation est

$$(36)\qquad \frac{Y}{X} = \frac{\sin a_{i,i'}}{\sin(\Phi - a_{i,i'})} = \frac{q'' \cos(i + i') - p''_1 \sin(i + i')}{q''_1 \sin(i + i') + p'' \cos(i + i')}.$$

Digitized by Google

On en conclut pour son azimut la valeur générale

$$(37) \qquad \alpha_{i,i'} = \psi' - i - i'.$$

11. *Sections horizontales hyperboliques du cône* $C_{i,i'}$. — Supposons qne les conditions superficielles minima $p = -q'$, $q_1 = p'_1$ soient satisfaites. On sait qu'elles *équivalent* à $\omega_z = \omega'_z$. et $\psi' = \psi - \Phi$. Introduites sous cette seconde forme dans (34), les coordonnées de la trace $O_{i'}$ deviennent

$$(38) \qquad \begin{cases} X_{i'} \sin \Phi = -\dfrac{\omega'_z}{\omega_z} \sin [\Phi - (\psi - \psi'' + i'')] \zeta, \\ Y_{i'} \sin \Phi = -\dfrac{\omega'_z}{\omega_z} \sin (\psi - \psi'' + i'') \zeta. \end{cases}$$

Le lieu géométrique du point $O_{i'}$ lui-même est alors un cercle concentrique à l'origine et de rayon $\dfrac{\omega'_z}{\omega_z} \zeta$.

En exprimant, dans le cas actuel, que le cône $C_{i,i'}$ s'évanouit, on trouve pour valeur de l'obliquité polarisatrice correspondante

$$(\delta) \qquad i_{\Delta,i'} = 2 (\psi'' - i'') - \psi.$$

La section horizontale des deux plans sécants dans lesquels le cône se décompose présentement, consiste en deux droites rectangulaires ayant respectivement pour équations

$$(39) \qquad \begin{cases} X \sin (V' - i') + Y \sin (\Phi + V' - i') = 0, \\ \left(X - \dfrac{1}{2} X_{i'}\right) \cos (V' - i') + \left(Y - \dfrac{1}{2} Y_{i'}\right) \cos (\Phi + V' - i') = 0. \end{cases}$$

La première passe par le point fixe $O_{i'}$, et la seconde lui est perpendiculaire au point C, milieu du segment $O_\zeta O_{i'}$.

Ces remarques géométriques faites, venons à l'étude proprement dite de la section $A_{i,i'}$ produite dans le même cône $C_{i,i'}$ par le plan donné $Z = \zeta$.

En introduisant dans son équation, déduite de (32), les conditions minima sous leur première forme, elle peut

Digitized by Google

s'écrire

$$\begin{cases} (p_1 \sin i - q \cos i)\, X^2 + 2\,(q_1 \sin i + p \cos i)\, XY \\ -[(p_1 - 2q_1 \cos\Phi)\sin i - (q + 2p\cos\Phi\cos i]\, Y^2 + \ldots = 0, \end{cases}$$

ou, plus simplement,

$$\mathfrak{A} X^2 + 2\mathfrak{B} XY + \mathfrak{C} Y^2 + \ldots = 0.$$

Comme ces nouveaux coefficients satisfont à la condition d'orthogonalité

$$\mathfrak{A} + \mathfrak{C} - 2\mathfrak{B}\cos\Phi = 0,$$

il s'ensuit que la section $A_{i,i'}$ est toujours, quels que soient i et i', une *hyperbole équilatère*. Mettons, à l'aide de (29), ses directions asymptotiques (rectangulaires) sous la forme

$$(40)\quad X^2 \sin(\psi - i) - 2XY \sin(\Phi - \psi + i) - Y^2 \sin(2\Phi - \psi + i) = 0.$$

En résolvant cette dernière équation, on arrive à la décomposer en

$$(41)\quad \begin{cases} X \sin\frac{1}{2}(\psi - i) - Y \sin\left[\Phi - \frac{1}{2}(\psi - i)\right] = 0, \\ X \cos\frac{1}{2}(\psi - i) + Y \cos\left[\Phi - \frac{1}{2}(\psi - i)\right] = 0, \end{cases}$$

avec cette remarque, toutefois, qu'on ne parvient à un tel résultat qu'après avoir supprimé, à titre de facteurs communs, $\cos\left[\Phi - \frac{1}{2}(\psi - i)\right]$ dans la première de ces directions, et $\sin\left[\Phi - \frac{1}{2}(\psi - i)\right]$ dans la seconde.

En particulier, lorsque $\Phi = \frac{\pi}{2}$, ces dernières équations se réduisent à

$$(41')\qquad \frac{Y}{X} = \operatorname{tg}\frac{1}{2}(\psi - i), \qquad \frac{Y}{X} = -\cot\frac{1}{2}(\psi - i).$$

Mais conservons la forme originelle (40) : l'équation de la section $A_{i,i'}$ écrite intégralement est

$$(42)\quad \begin{cases} \omega_z [X^2 \sin(\psi - i) - 2XY \sin(\Phi - \psi + i) - Y^2 \sin(2\Phi - \psi + i)] \\ + \omega'_z [X \sin(\psi' - i - i') - Y \sin[\Phi - (\psi' - i - i')]\zeta = 0. \end{cases}$$

Digitized by Google

Ses termes du premier degré nous montrent que la tangente à l'origine a pour azimut $\psi' - i - i'$, c'est-à-dire $\mathbf{a}_{i,i'}$ ou (37). Cela devait être, puisque les conditions minima n'ont aucune influence sur de tels termes. En comparant cet azimut avec celui de la première des directions asymptotiques (41) et celui de la ligne de jonction $O_\zeta O_{\zeta'}$ (38), on obtient l'*identité* suivante :

$$(43) \qquad (\psi - \psi' + i) - \frac{1}{2}(\psi - i) = \frac{1}{2}(\psi - i) - (\psi' - i - i'),$$

laquelle prouve que, quels que soient i et i', la première asymptote, notamment (il en est ainsi pour la deuxième), est *également inclinée* soit sur le segment $O_\zeta O_{\zeta'}$, soit sur la tangente à l'origine relative à l'hyperbole de section.

12. *Hyperboles neutres dans les cristaux à deux axes.* — 1° Pour que la première des directions asymptotiques (41)

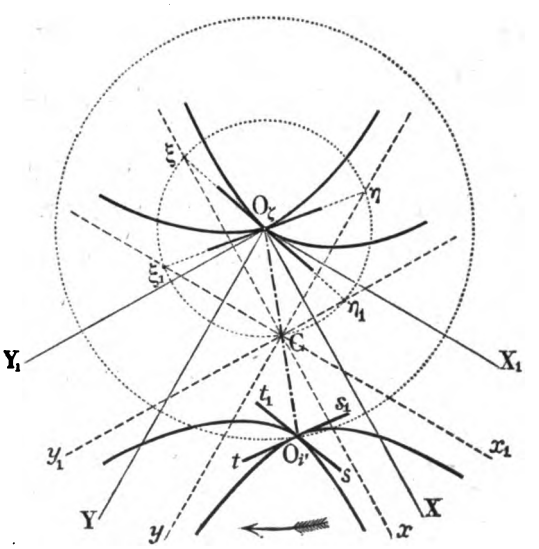


Fig. 2.

coïncide avec l'axe OX, il faut et il suffit que l'on ait la condition évidente $\frac{1}{2}(\psi - i) = 0$ ou $i = \psi$. Or si, pour simplifier la

Digitized by Google

notation, nous faisons en même temps

$$\psi - \psi' + i' = \alpha_{i'} = X O_\zeta O_{i'}, \tag{44}$$

l'hyperbole générale $H_{i,i'}$ ou (42) deviendra

$$\begin{cases} 2\omega_z (X + Y\cos\Phi)\, Y \sin\Phi \\ \qquad + \omega_z'^2 [X \sin\alpha_{i'} + Y \sin(\Phi + \alpha_{i'})]\,\zeta = 0. \end{cases} \tag{45}$$

$\alpha_{i'}$ désignant l'azimut du plan *déviateur* $\Pi_{i'}$ (VII, n° 18, 2°). Comme ses asymptotes (à angles droits) sont dès lors Cx, Cy_1, nous pouvons désigner convenablement cette première conique particulière par H_{x,y_1}. Quant à sa tangente à l'origine $\xi\eta_1$, parallèle à st_1, on l'écrira utilement ainsi :

$$\frac{Y}{X} = -\frac{\sin\alpha_{i'}}{\sin(\Phi + \alpha_{i'})} = \frac{\sin(-\alpha_{i'})}{\sin[\Phi - (-\alpha_{i'})]}.$$

D'autre part, les coordonnées du second point fixe $O_{i'}$ peuvent, d'après (44), se mettre sous la forme

$$\begin{cases} -X_{i'} \sin\Phi = X'_{i'} \sin\Phi = \dfrac{\omega_z'^2}{\omega_z} \sin(\Phi - \alpha_{i'}), \\ -Y_{i'} \sin\Phi = Y'_{i'} \sin\Phi = \dfrac{\omega_z'^2}{\omega_z} \sin\alpha_{i'}, \end{cases} \tag{46}$$

valeurs qui entraînent pour $O_\zeta O_{i'}$ l'équation

$$\frac{Y}{X} = \frac{\sin\alpha_{i'}}{\sin(\Phi - \alpha_{i'})}.$$

On voit donc, en comparant leurs coefficients angulaires, que tangente à l'origine et ligne des pôles sont symétriques par rapport à la direction asymptotique $O_\zeta X$. C'est l'application au cas actuel de l'identité (43).

A tous ces caractères, que l'expérience vérifie très exactement dans les cristaux biaxes, on reconnaît l'hyperbole neutre relative au *polariseur*, à condition toutefois de prendre, comme de coutume, pour plan primitif de polarisation le plan $Y = 0$.

Digitized by Google

Lorsque $\Phi = \frac{\pi}{2}$, l'hyperbole (45) se réduit à

$$2\omega_z XY + \omega'_z (X \sin \alpha_r + Y \cos \alpha_r)\,\zeta = 0. \tag{45'}$$

De leur côté, les coordonnées de O_r devenant alors

$$\begin{cases} -X_r = X'_r = \dfrac{\omega'_z}{\omega_z} \cos \alpha_r, \\ -Y_r = Y'_r = \dfrac{\omega'_z}{\omega_z} \sin \alpha_r, \end{cases} \tag{46'}$$

l'équation de $O_\zeta O_r$ se réduit elle-même à $\frac{Y}{X} = \operatorname{tg} \alpha_r$. C'est bien la direction symétrique de la nouvelle tangente à l'origine.

Ajoutons qu'on n'a plus qu'une *croix* neutre quand α_r est nul ou égal à 90°.

2° Pour que la première des directions asymptotiques (41) coïncide avec l'axe OY, il faut et il suffit que l'on ait $\Phi = \frac{1}{2}(\psi - i)$, ce qui, eu égard à (44), ramène l'équation générale (42) à la forme suivante, similaire de (45) :

$$\begin{cases} 2\omega_z (Y + X \cos \Phi)\, X \sin \Phi \\ + \omega'_z [X \sin (2\Phi - \alpha_r) + Y \sin (\Phi - \alpha_r)]\,\zeta = 0. \end{cases} \tag{47}$$

Les asymptotes de cette hyperbole étant Cy, Cx_1, il convient de la désigner elle-même par H_{y,x_1}. De son équation on tire immédiatement celle de la tangente à l'origine $\xi_1 \eta$, savoir :

$$\frac{Y}{X} = -\frac{\sin (2\Phi - \alpha_{r'})}{\sin (\Phi - \alpha_r)} = \frac{\sin (2\Phi - \alpha_r)}{\sin [\Phi - (2\Phi - \alpha_r)]}.$$

Si maintenant on observe que les coordonnées du point $O_{r'}$, voire l'équation de $O_\zeta O_{r'}$ se trouvent pouvoir s'exprimer de la *même* manière que dans le premier cas, on aura, entre les coefficients angulaires correspondants, l'identité

$$(2\Phi - \alpha_r) - \Phi = \Phi - \alpha_{r'},$$

ou bien

$$\xi_1 O_\zeta X - Y O_\zeta X = Y O_\zeta X - O_r O_\zeta X,$$

laquelle n'est que l'identité (43) adaptée au cas présent.

Digitized by Google

A tout ceci on peut reconnaître les propriétés dont jouit l'hyperbole neutre due à l'*analyseur*. Il suffit de supposer que la section principale de ce dernier coïncide avec OY, ce qui implique mentalement $\Phi = \psi$. L'écartement plus ou moins grand des pôles et, par suite, celui des axes optiques (§ VI) dont ils sont considérés (par anticipation) comme les extrémités, n'entre du reste pour rien dans la solution du problème. Cela n'a pas lieu, on le sait, dans la théorie actuellement admise.

Une difficulté se présente ici cependant : c'est l'impossibilité où l'on est de faire coïncider les sections principales du polariseur et de l'analyseur sans que toutes les formules ci-dessus tombent en défaut, vu que, par cette hypothèse, l'angle Φ des axes coordonnés obliques devient nul. Mais hâtons-nous de remarquer que, s'il nous a paru commode et avantageux de faire coïncider OY avec la trace de la section principale de l'analyseur, rien au fond ne nous y obligeait. Laissant donc, à nouveau, Φ arbitraire pour ce cas exceptionnel, il suffira de concevoir la coïncidence *physique* des deux sections principales établie, pour que les formules relatives à l'hyperbole du polariseur deviennent, par le fait même, celles de l'hyperbole correspondante à l'analyseur, ce qui satisfera à la fois aux exigences du calcul et de l'observation.

VI

Identification des pôles optiques d'un cristal biaxe avec les pôles respectifs d'une normale et de son antinormale (1).

---

13. On vient de constater qu'en pivotant autour des pôles optiques des cristaux à deux axes, les branches d'hyperboles

---

(1) On peut dire aussi d'un rayon et de son antirayon.

Digitized by Google

neutres paraissent, à s'y méprendre, pivoter autour du pôle d'une normale OL dirigée suivant OZ, et de son antinormale OL_e. Dans cette seconde manière de voir, les tangentes à chaque hyperbole en ces deux points fixes restant toujours parallèles entre elles, les plans tangents aux divers cônes de Malus qui les contiennent dans chacune des sections faites par le plan $Z = \zeta$, doivent avoir nécessairement leurs traces horizontales coïncidantes sur le plan des XY, et cela, quelle que soit la valeur de l'obliquité i. Nous aurons l'occasion d'établir tout à l'heure directement par le calcul cette importante propriété.

Quoi qu'il en soit, à n'envisager ici que la production *physique* du phénomène, nous la croyons essentiellement due au mode d'expérimentation mis en œuvre pour l'étude des pôles optiques des cristaux. En insérant, en effet, *sans choix*, dans un même cône de rayons convergents ou divergents les deux axes optiques de ceux-ci, l'appareil lenticulaire usuellement employé transforme ces deux directions (grâce à l'indépendance du facteur *extrinsèque* ω'_z) en une normale ou une antinormale *indifféremment*, de façon à les faire bénéficier ensemble, toute cause perturbatrice mise à part, des propriétés inhérentes aux génératrices fixes des cônes de Malus.

Il résulte manifestement d'un semblable dispositif que, vis-à-vis de la bissectrice des axes optiques assimilés à une normale et à une antinormale jouissant de la propriété énoncée plus haut, la symétrie des phénomènes doit être absolue, ce qui est effectivement aussi vrai au point de vue expérimental qu'au point de vue rationnel.

14. I. — *Plans tangents menés au cône proprement dit de Malus, le long d'une normale et de son antinormale.* — Étant donnée l'équation du cône C_i de Malus relatif à OZ, savoir :

$$(48) \qquad (p_1 X + p'_1 Y + p''_1 Z) X + (q_1 X + q'_1 Y + q''_1 Z) Y = 0,$$

l'équation de son plan tangent le long de ce rayon ou de cette

Digitized by Google

normale est $\frac{X}{Y} = -\frac{p_1''}{q_1''}$. Formons, en second lieu, l'équation du plan tangent à ce même cône, le long de l'antirayon ou de l'antinormale OL_1 représentée par

$$(49) \qquad \frac{X}{p_1'q_1'' - q_1'p_1''} = \frac{Y}{p_1''q_1 - q_1''p_1} = \frac{Z}{p_1q_1' - q_1p_1'},$$

ou, plus simplement, par

$$(49') \qquad \frac{X}{K} = \frac{Y}{K'} = \frac{Z}{K''}.$$

A cet effet, soient, pour un instant, (X_1, Y_1, Z_1) les coordonnées d'un point quelconque de OL_1. Si l'on désigne par $\varphi(X, Y, Z)$ le premier membre de (48), l'équation du plan tangent demandée sera

$$X_1\varphi_X' + Y_1\varphi_Y' + Z_1\varphi_Z' = 0,$$

ou bien

$$K\varphi_X' + K'\varphi_Y' + K''\varphi_Z' = 0.$$

Effectuant les calculs et ordonnant, on trouve

$$(50) \quad (p_1K + q_1K')X + (p_1'K + q_1'K')Y + (p_1''K + q_1''K')Z = 0.$$

Or, si l'on remonte au n° 7, on reconnaîtra que cette dernière revient à

$$(50') \qquad E_1X + E_1'Y + \Delta_1Z = 0,$$

rapprochement bien inattendu, à coup sûr, et qui jette une vive lumière sur la cause intime des propriétés similaires des fonctions binômes Δ et E. Mais revenons à l'équation (50).

Comme l'introduction des conditions minima $p = -q'$, $q_1 = p_1'$ entraînerait des calculs de simplification assez difficiles à conduire, mieux vaut utiliser les relations (29) et substituer à la forme précédente celle-ci :

$$(50'') \left\{ \begin{array}{l} \omega_z[\omega_z\cos(\Phi-\psi)\sin(\psi''-\psi) + \omega_z'\cos\psi\sin(\psi'-\psi'')]X \\ + \omega_z'[\omega_z\cos(\Phi-\psi')\sin(\psi''-\psi) + \omega_z''\cos\psi'\sin(\psi'-\psi'')]Y \\ + \omega_z''[\omega_z\cos(\Phi-\psi'')\sin(\psi''-\psi) + \omega_z''\cos\psi''\sin(\psi'-\psi'')]Z = 0. \end{array} \right.$$

Nous pourrons alors y introduire commodément les conditions

Digitized by Google

minima *équivalentes* $\omega_z = \omega'_z$ et $\psi' = \psi - \Phi$, ce qui réduit cette dernière équation à

$$\omega_z [X \cos\psi' + Y \cos(\Phi - \psi')] + \omega''_z Z \cos(2\psi' - \psi) = 0.$$

On en déduit, pour la trace horizontale de notre plan tangent mené le long de OL_1,

$$\frac{Y}{X} = -\frac{\cos\psi'}{\cos(\Phi - \psi')} = -\frac{p'_1}{q'_1};$$

d'où l'on voit qu'elle *coïncide* avec celle du plan tangent mené le long de la normale OZ. C. Q. F. D.

15. II. — *Cas du cône orthogonal de Malus.* — L'orthogonal C_2 du cône de Malus suivant OZ ayant pour équation

$$(51) \qquad (qX + q'Y + q''Z)X - (pX + p'Y + p''Z)Y = 0,$$

son plan tangent le long de cet axe est représenté par $\frac{Y}{X} = \frac{q''}{p''}$.

En cherchant par la méthode ci-dessus le plan tangent à ce même cône suivant l'antinormale OL, mise pour la circonstance sous la forme plus avantageuse

$$\frac{X}{p'q'' - q'p''} = \frac{Y}{p''q - q''p} = \frac{Z}{pq' - qp'},$$

on trouvera

$$(52) \qquad (qK - pK')X + (q'K - p'K')Y + (q''K - p''K')Z = 0,$$

ou bien (n° 7)

$$(52') \qquad E_2 X + E'_2 Y + \Delta_2 Z = 0,$$

équation analogue à (50'), et qui donne lieu à la même remarque.

L'emploi des formules (29) permet d'écrire aussi équivalemment

$$(52'') \begin{cases} \omega_z[\omega_z \sin(\Phi - \psi) \sin(\psi' - \psi) - \omega'_z \sin\psi \sin(\psi' - \psi')]X \\ + \omega'_z[\omega_z \sin(\Phi - \psi') \sin(\psi'' - \psi) - \omega'_z \sin\psi' \sin(\psi' - \psi'')]Y \\ + \omega''_z[\omega_z \sin(\Phi - \psi'') \sin(\psi'' - \psi) - \omega'_z \sin\psi'' \sin(\psi' - \psi'')]Z = 0. \end{cases}$$

Digitized by Google

Enfin, l'introduction des conditions minima $\omega_z = \omega'_z$ et $\dot{\psi}' = \dot{\psi} - \Phi$ réduit le tout à

$$\omega_z [X \sin \psi' - Y \sin (\Phi - \psi')] + \omega'_z Z \sin (2\psi' - \psi) = 0.$$

La trace horizontale de notre plan tangent suivant OL_1 est donc

$$\frac{Y}{X} = \frac{\sin \psi'}{\sin (\Phi - \psi')} = \frac{q'}{p'},$$

c'est-à-dire la même que celle du plan tangent le long de OZ. C. Q. F. D.

16. III. — *Cas d'un cône moyen de Malus, d'obliquité quelconque.* — L'équation du cône moyen C_i de Malus dérivant, comme on le sait, de celles des cônes extrêmes C_1 et C_2 ci-dessus, à condition de multiplier respectivement par sin i ou cos i les premiers membres et de retrancher les produits ainsi formés, il en résulte que le plan tangent au cône C_i le long de OL_1 a pour équation

$$(53) \quad \left\{ \begin{array}{l} [(p_1 K + q_1 K') \sin i - (q K - p K') \cos i] X \\ + [(p'_1 K + q'_1 K') \sin i - (q' K - p' K') \cos i] Y \\ + [(p''_1 K + q''_1 K') \sin i - (q'' K - p'' K') \cos i] Z = 0, \end{array} \right.$$

ou bien

$$(53') \quad \left\{ \begin{array}{l} (E_1 \sin i - E_2 \cos i) X + (E'_1 \sin i - E'_2 \cos i) Y \\ + (\Delta_1 \sin i - \Delta_2 \cos i) Z = 0. \end{array} \right.$$

En usant des mêmes transformations que plus haut et passant ensuite aux conditions minima prises sous leur seconde forme, on obtient le plan

$$(54) \quad \left\{ \begin{array}{l} \omega_z [X \sin (\psi' - i) - Y \sin (\Phi - \psi' + i)] \\ + \omega'_z Z \sin (2\psi' - \psi - i) = 0, \end{array} \right.$$

dont la trace horizontale

$$\frac{Y}{X} = \frac{\sin (\psi' - i)}{\sin [\Phi - (\psi' - i)]} = \frac{q' \cos i - p'_1 \sin i}{q'_1 \sin i + p' \cos i},$$

est la même, par conséquent, que celle (20) du plan tangent au même cône C_i mené le long de OZ. C. Q. F. D.

Digitized by Google

17. A titre de complément, on peut se demander ce qu'il adviendrait si, dans les calculs qui précèdent, aux conditions minima on substituait les conditions maxima $p_1 = q'_1$, $q = -p'$, ou, plus commodément, $\omega_z = \omega'_z$ avec $\psi' = \psi + \Phi$. On trouverait alors, s'il s'agit du cône C_i, le nouveau plan tangent

$$(55)\quad \begin{cases} \omega_z [X \sin(\psi' - 2\psi - i) - Y \sin(\Phi - \psi' + 2\psi + i)] \\ + \omega''_z Z \sin(\psi + i) = 0. \end{cases}$$

Sa trace horizontale, on le voit, a *tourné* d'un angle égal à 2ψ par rapport à celle du plan tangent mené le long de OZ à ce même cône C_i.

18. IV. — PROBLÈME : *Former les équations de l'antinormale correspondante à une normale de direction* QUELCONQUE *donnée.*

Supposons les coordonnées rectangulaires (les formules en coordonnées obliques relatives à une direction arbitraire prise dans l'espace nous faisant encore défaut). Soit OL une semi-droite ou rayon dont les cosinus directeurs sont (λ, μ, ν) par rapport au trièdre OXYZ des coordonnées positives. Il résulte de notre 5e Mémoire d'optique (n° 1), que les divers cônes de Malus qui passent par OL contiennent aussi la semi-droite définie par le système de plans

$$(56)\quad \begin{cases} (q\nu - r\mu) X + (q'\nu - r'\mu) Y + (q''\nu - r''\mu) Z = 0, \\ (r\lambda - p\nu) X + (r'\lambda - p'\nu) Y + (r''\lambda - p''\nu) Z = 0, \\ (p\mu - q\lambda) X + (p'\mu - q'\lambda) Y + (p''\mu - q''\lambda) Z = 0. \end{cases}$$

Je dis la semi-droite et non le trièdre, car le déterminant de ce système est nul, en sorte que le système lui-même se réduit aux deux seules équations distinctes suivantes :

$$(56')\quad \frac{X}{G\lambda + H\mu + K\nu} = \frac{Y}{G'\lambda + H'\mu + K'\nu} = \frac{Z}{G''\lambda + H''\mu + K''\nu},$$

les binômes G, H, K, ... ayant d'ailleurs les valeurs qui leur ont été assignées (I, n° 12).

Cela posé, il est clair que si l'on assimile OL à une normale

Digitized by Google

de pseudo-surface $\mathcal{F}'$, cette seconde génératrice fixe commune à tous les cônes de Malus relatifs à OL ne sera autre que l'antinormale correspondante OL_1 demandée.

Au reste, si l'on pose, comme première vérification, $\lambda = \mu = 0$ et $\nu = 1$, ce qui fait coïncider OL avec OZ, il vient

$$\frac{X}{K} = \frac{Y}{K'} = \frac{Z}{K'}, \tag{57}$$

et nous retrouvons bien là la forme sous laquelle nous avons constamment représenté OL_1.

Comme autre vérification, nous ferons observer que les équations (56′) peuvent aussi s'écrire

$$\frac{\lambda}{pX + p'Y + p''Z} = \frac{\mu}{qX + q'Y + q''Z} = \frac{\nu}{rX + r'Y + r''Z}. \tag{56''}$$

Or, pour $\lambda = \mu = 0$, $\nu = 1$, elles se réduisent à

$$\begin{cases} pX + p'Y + p''Z = 0, \\ qX + q'Y + q''Z = 0, \end{cases} \tag{57'}$$

système bien connu et équivalent à (57).

Que si, dans les rapports (56′), par exemple, on fait $\lambda = X$, $\mu = Y$ et $\nu = Z$ afin d'exprimer que OL et OL_1 *coïncident*, et qu'on égale ensuite chacun de ces mêmes rapports à $\frac{1}{\Omega}$, on obtiendra l'équation du troisième degré

$$\begin{vmatrix} p - \Omega & p' & p'' \\ q & q' - \Omega & q'' \\ r & r' & r'' - \Omega \end{vmatrix} = 0, \tag{58}$$

déjà rencontrée (I, n° 9) et (III, n° 19), ce qui nous dispense de l'interpréter ici de nouveau. Les mêmes hypothèses introduites dans les rapports (56′) conduiraient à une équation de forme différente, mais équivalente elle-même, au fond, à l'équation (58).

Digitized by Google

NOTE sur deux cas particuliers relatifs à la polarisation chromatique de n lames minces cristallisées.

—

S'il ne nous a pas été possible de donner, à la fin du § III, les expressions générales de l'intensité lumineuse des deux faisceaux polarisés F_o et F_e qui ont traversé (normalement) n lames cristallisées consécutives, nous pouvons du moins faire connaître celles qui concernent ces mêmes lames dans les deux cas remarquables suivants :

1er Cas. — On suppose que toutes les lames ont leurs axes en coïncidence dans l'azimut de 45°.

Sans nous arrêter aux formules qui conviennent soit à une lame, soit à deux, prenons immédiatement, comme exemple, le cas de trois lames, que nous généraliserons ensuite.

Si, dans la formule (9') on pose $\psi'_1 = \psi'_2 = \psi'_3 = 45°$, il viendra tout d'abord

$$F_o = (a + c_1 + c_2 + c_3)\cos^2\psi + (a + b_1 + b_2 + l)\sin^2\psi,$$

puis, eu égard aux relations (12),

$$F_o = \frac{1}{3}(O_1 + O_2 + O_3)\cos^2\psi + \frac{1}{3}(E_1 + E_2 + E_3)\sin^2\psi.$$

Mais, d'après (2'), on a aussi, par hypothèse,

$$\begin{array}{ll} O_1 = I\cos^2 i_1, & E_1 = I\sin^2 i_1, \\ \cdots\cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots \\ O_3 = I\cos^2 i_3, & E_3 = I\sin^2 i_3. \end{array}$$

Substituant, on trouve, à l'aide de quelques transformations faciles,

$$F_o = \frac{I}{2}\left[1 + \frac{1}{3}(\cos 2i_1 + \cos 2i_2 + \cos 2i_3)\cos 2\psi\right].$$

Comme les formules (13') et (15) relatives à quatre lames ne

Digitized by Google

feraient que changer $\frac{1}{3}$ en $\frac{1}{4}$ et introduire dans la parenthèse le nouveau terme $\cos 2i_4$, il s'ensuit que, pour n lames prises dans les mêmes conditions, on a

$$(1)\quad \begin{cases} F_o = \frac{I}{2}\left[1 + \frac{1}{n}(\cos 2i_1 + \cos 2i_2 + \ldots + \cos 2i_n)\cos 2\psi\right], \\ F_e = \frac{I}{2}\left[1 - \frac{1}{n}(\cos 2i_1 + \cos 2i_2 + \ldots + \cos 2i_n)\cos 2\psi\right]. \end{cases}$$

C'est le premier des deux cas annoncés.

2e Cas. — On suppose que, dans chacune des n lames, l'azimut (quel qu'il soit) de l'axe est égal à l'obliquité i qui sert à caractériser la lame. Autrement dit, on suppose que

$$i_1 = \psi'_1, \quad i_2 = \psi'_2, \quad \ldots, \quad i_n = \psi'_n.$$

De ces hypothèses on déduit immédiatement (2') :

$$O_1 = O_2 = \ldots = O_n = \frac{I}{2},$$

$$E_1 = E_2 = \ldots = E_n = \frac{I}{2}.$$

Ceci remarqué, reprenons nos trois lames. En introduisant dans (9') celles des conditions précédentes qui leur correspondent, cette formule devient

$$F_o = \frac{I}{8}\left\{\begin{array}{l} \cos^2\psi + \cos^2(2i_1 - \psi) + \cos^2(2i_2 - \psi) + \cos^2(2i_3 - \psi) \\ + \cos^2[2(i_3 - i_2) - \psi] + \cos^2[2(i_3 - i_1) - \psi] + \cos^2[2(i_2 - i_1) - \psi] \\ + \cos^2[2(i_3 - i_2 + i_1) - \psi]. \end{array}\right.$$

Or, si l'on groupe ces termes, par deux, convenablement (le premier avec le dernier, etc.), et qu'on utilise la formule usuelle $\cos^2 a = \frac{1 + \cos 2a}{2}$, cette valeur de F_o pourra s'écrire

$$F_o = \frac{I}{2}[1 + \cos 2i_1 \cos 2(i_2 - i_1)\cos 2(i_3 - i_2)\cos 2(i_3 - \psi)].$$

La loi de formation de F_o et, conséquemment, celle de F_e,

Digitized by Google

devient par là même évidente, en sorte que les formules correspondantes à n lames sont celles-ci :

$$(2)\quad \begin{cases} F_o = \frac{1}{2}[1 + \cos 2i_1 \cos 2(i_2 - i_1) \ldots \cos 2(i_n - \psi)], \\ F_e = \frac{1}{2}[1 - \cos 2i_1 \cos 2(i_2 - i_1) \ldots \cos 2(i_n - \psi)]. \end{cases}$$

Tel est le second système de valeurs exceptionnelles que nous nous étions proposé d'établir dans leur généralité relative.

Digitized by Google

SUR

L'ÉTUDE CALORIMÉTRIQUE COMPLÈTE D'UN SEL

PAR M. E. MONNET

MAITRE DE CONFÉRENCES A LA FACULTÉ LIBRE DES SCIENCES DE LILLE

INTRODUCTION

Lorsque l'on dissout dans l'eau un sel hydraté, la quantité de chaleur mise en jeu conduit à la notion de *chaleur de dissolution;* si le sel est anhydre, la *chaleur d'hydratation* de la substance vient s'adjoindre à la précédente. Vient-on à étendre d'eau une dissolution saline, on constate un phénomène thermique qui dépend de la *chaleur de dilution*.

A une température déterminée et pour une dissolution de concentration déterminée, ces diverses quantités de chaleur sont déterminées; mais, si la température demeurant invariable, on vient à changer les proportions relatives de sel et d'eau, la chaleur de dissolution du sel, et, ce qui revient au même, la chaleur de dilution de la dissolution de ce sel, varient en même temps; en d'autres termes, ces diverses quantités sont fonctions de la température et de la concentration.

Afin de déterminer la double influence de la température et de la concentration sur la chaleur de dissolution d'un sel, Person (1) dissolvait à diverses températures des poids croissants de sel dans une même quantité d'eau; il ne réussit à résoudre que la première partie du problème posé et se

(1) Person, *Recherches sur la chaleur latente de dissolution* (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, 1851, t. XXXIII, p. 448 et suiv.).

Digitized by Google

borna, en somme, pour la seconde, à indiquer l'existence d'une chaleur de dilution et en marquer le signe.

De son côté, M. Thomsen (1) a étudié les dilutions successives d'une dissolution saline, mais de très faible concentration, sans chercher à surmonter les difficultés qu'il aurait rencontrées si la concentration de la dissolution était devenue très grande.

Ainsi, les travaux précédents laissaient toujours indéterminée une loi permettant de fixer la quantité de chaleur mise en jeu dans la formation ou dans la dilution d'une dissolution quelconque.

La découverte d'une semblable loi exige, en premier lieu, que l'on cherche comment, à une température déterminée, la chaleur de dissolution varie avec la concentration, en poussant ces recherches jusqu'au plus haut point de concentration possible; mais cette première étude s'arrête forcément à une concentration qui ne peut surpasser celle de la dissolution saturée; il est alors nécessaire d'examiner comment varie la chaleur de dilution lorsque l'on dilue non plus, comme M. Thomsen, des dissolutions étendues, mais des dissolutions présentant le plus haut degré possible de sursaturation.

Cette étude exige des conditions souvent difficiles à réaliser; citons, en particulier, les suivantes :

1° Il faut amener des corps mauvais conducteurs à une température qui soit exactement connue en tous les points de ces corps et, de plus, fixée à l'avance;

2° Il faut maintenir un temps suffisant à l'état liquide et à la température voulue les dissolutions les plus fortement sursaturées du sel étudié.

Après avoir déterminé les éléments qui permettent de fixer la loi cherchée à une température déterminée, il faut, pour pouvoir étendre cette loi à d'autres températures, déterminer d'autres éléments qui sont : *la chaleur spécifique du sel*

(1) Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen*, 1883, p. 36 et suiv.

Digitized by Google

hydraté, la chaleur spécifique du sel anhydre et *la chaleur spécifique de la dissolution saline.*

Regnault (1), Kopp (2), Pape (3) et Person (4) se contentèrent, en somme, d'appliquer, à la détermination des chaleurs spécifiques des sels, les méthodes alors en usage pour les métaux, méthodes peu faites pour des corps aussi mauvais conducteurs que des sels. M. Berthelot (5), opérant sur l'hydrate de chloral solide, songea le premier à en mesurer la chaleur spécifique en le dissolvant directement dans l'eau du calorimètre après l'avoir échauffé, et en retranchant de la chaleur absorbée celle qui correspond à la simple dissolution du même corps. Cette nouvelle méthode s'appliquait bien à la détermination de la chaleur spécifique d'un sel pris sous ses deux états, hydraté et anhydre, une fois achevée l'étude des chaleurs de dissolution du sel hydraté et du sel anhydre.

La chaleur spécifique des dissolutions salines avait été aussi, principalement à l'étranger, l'objet de nombreuses recherches visant moins la mesure de la chaleur spécifique en elle-même que l'étude de ses variations sous l'influence de la concentration. Schüller (6), Winkelman (7), Marignac (8), M. Thomsen (9), M. Pfaundler (10) et M. Berthelot (11) ont condensé les résul-

---

(1) Regnault, *Recherches sur la chaleur spécifique des corps* (*Annales de chimie et de physique*, 1840, t. LXXIII, p. 26).

(2) Kopp, *Sur les chaleurs spécifiques* (*Poggendorff's Annalen*, 1848, t. LXXV, p. 98).

(3) Pape, *Sur les chaleurs spécifiques* (*Poggendorff's Annalen*, 1863, t. CXX, p. 337).

(4) Person, *Recherches sur la chaleur latente de fusion* (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, 1849, t. XXVII, p. 250 et suiv.).

(5) Berthelot, *Recherches thermiques sur le chloral et son hydrate* (*Annales de chimie et de physique*, 5e série, 1877, t. XII, p. 536).

(6) Schüller, *Poggendorff's Annalen*, 1869, t. CXXX, p. 70 et 235.

(7) Winkelmann, *Poggendorff's Annalen*, 1873, t. CXLIX, p. 16.

(8) Marignac, *Recherches sur les chaleurs spécifiques* (*Annales de chimie et de physique*, 4e série, 1871, t. XXII, p. 398).

(9) Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen*, 1882, p. 25 et suiv.

(10) Pfaundler, *Acide sulfurique et eau* (*Jahresbücher der Chemie von Strecker für 1869*, p. 122).

(11) Berthelot, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, t. I, p. 126.

Digitized by Google

tats ainsi obtenus en des formules dont M. Mathias (1) a fait dernièrement une étude approfondie. M. Mathias a proposé à son tour une nouvelle formule; il en a constaté la rigoureuse exactitude en la comparant à tous les résultats observés par M. Thomsen et par Marignac. Mais ces observateurs n'ayant pu étudier que des dissolutions extrêmement diluées, il y avait lieu de se demander si pour un même sel, mais sous de très fortes concentrations, la même loi persisterait et ce que deviendraient les constantes fixées par M. Mathias. Les méthodes propres aux fortes concentrations n'existant pas jusqu'à ce jour, il fallait en imaginer une qui pût être employée en même temps pour les concentrations les plus faibles; c'est cette méthode que l'on trouvera décrite et employée plus loin.

Le but du présent travail est donc d'étudier les propriétés calorimétriques d'un sel et de ses dissolutions en poussant l'étude de celles-ci jusqu'aux plus fortes concentrations; ces recherches permettent de fixer par de nouvelles formules les résultats obtenus ou, du moins, de déterminer la limite à partir de laquelle les formules connues cessent de s'appliquer.

J'ai cherché, avant tout, des procédés pouvant s'adapter à n'importe quel sel. J'ai fait choix, comme exemple propre à montrer la valeur de ces procédés, de l'acétate de sodium; la souplesse de ce sel à l'égard de toute espèce de mesure calorimétrique permettait un contrôle complet de toutes les méthodes dont je propose l'emploi.

Avant d'exposer les détails de la méthode que j'ai suivie, qu'il me soit permis d'exprimer toute ma gratitude à M. Duhem. C'est d'après ses conseils que le programme expérimental qui précède a été conçu. En outre, alors que les anciennes méthodes échouaient, M. Duhem m'en a suggéré de nouvelles qui ont heureusement guidé une grande partie de mes recherches.

---

(1) Mathias, *Sur les chaleurs spécifiques des dissolutions* (*Journal de physique*, 2e série, 1889, t. VIII, p. 201).

Digitized by Google

PREMIÈRE PARTIE

DÉTAIL DES MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Les quantités de chaleur que l'on a à mesurer dans l'étude calorimétrique complète d'un sel sont de grandeur variable, mais les écarts qu'elles présentent entre elles, dans une série déterminée d'opérations, sont toujours très faibles. Pour saisir la loi de ces écarts, ce qui était l'objet du présent travail, il fallait donc qu'il fussent connus avec une exactitude très grande, et, dès lors, réaliser les conditions suivantes :

1° Éliminer des expériences toute chaleur autre que celle qui est due à la réaction même.

2° Réduire la correction du refroidissement à la valeur minima.

3° Plier le calorimètre à la mesure des quantités de chaleur grandes ou petites. Il n'était pas possible, en effet, de régler le poids des masses agissantes de manière à leur faire produire, dans chacune des expériences, la variation de chaleur appropriée au calorimètre donné.

4° Connaître avec la plus grande précision et pouvoir reproduire à volonté la température possédée par le corps au moment de son introduction dans le calorimètre; par suite, organiser un système d'enceintes capable de maintenir pendant un temps suffisant la température voulue.

5° Prévoir et éviter les deux causes d'erreur provenant l'une du manque possible de concordance entre le thermomètre étalon et les nombreux thermomètres auxiliaires exigés par les expériences; l'autre, du manque d'uniformité de température de la paroi du calorimètre de platine qui serait résulté du contact intempestif du corps avec quelque point de cette paroi.

Pour satisfaire à ces diverses exigences, j'ai adopté une méthode expérimentale particulière dont voici le détail.

Digitized by Google

CHAPITRE Ier

Récipients propres à contenir les corps solides et liquides mis en œuvre.

1. — *Ampoules de verre.*

Il était naturel de songer à l'emploi d'une ampoule de verre remplie presque en totalité par le corps à étudier, puis scellée à la lampe; toutefois, cette méthode ne laissait pas de présenter une grave difficulté. En effet, dans certaines expériences, le verre devait être immergé à la température de 100 degrés dans le calorimètre; sa chaleur spécifique étant sextuple de celle du platine, la chaleur cédée par ce verre à l'eau du calorimètre cessait d'être une quantité négligeable dans des déterminations d'une haute précision. Pour tourner cet obstacle, j'ai cherché à réduire la masse du verre de façon que la chaleur cédée à l'eau calorimétrique, pendant le refroidissement de cette masse, fût sensiblement compensée par celle que le thermomètre calorimétrique prendrait en s'échauffant. A cette fin, j'ai employé des ampoules de $0^{mm},04$ à $0^{mm},05$ d'épaisseur, pesant seulement 5 décigrammes pour la contenance maxima (sauf quelques cas exceptionnels) de 20 centimètres cubes (1). Pour obvier à leur fragilité, je les saisissais entre deux anneaux de platine réunis par des fils fins; cette sorte de filet métallique servait en même temps de lest à l'ampoule et recevait le fil destiné à la suspendre.

(1) C'est à l'habileté bien connue de M. Chabaud que je dois ces ampoules de volume et de poids exactement les mêmes, ce qui rendait leur fabrication particulièrement délicate.

Digitized by Google

Le scellement d'une pareille ampoule demande de minutieuses précautions. En effet, si l'opération a lieu à la température ordinaire, l'ampoule, portée ensuite à 100°, se rompt sous l'influence de la pression intérieure due à cette température; si, au contraire, on opère à 100°, l'ampoule, revenue à la température ordinaire, se brise sous la pression atmosphérique. Une série d'essais préalables m'a toutefois permis de déterminer un degré de température et de vide tel que l'ampoule, scellée dans ces conditions, pouvait impunément prendre, soit la température de 100°, soit celle du milieu ambiant (c'est-à-dire de la salle).

Placée ensuite dans le calorimètre, l'ampoule, grâce à la minceur de sa paroi, pouvait être mise en pièces, sans aucune difficulté, par le simple attouchement d'un fil de platine. Cette opération, ceux qui ont eu à la pratiquer sur des ampoules différentes le savent, n'est pas sans causer quelque embarras.

Enfin, la paroi mince de l'ampoule se met rapidement en équilibre de température avec l'enceinte où elle est placée, ce qui est surtout indispensable quand l'ampoule renferme une dissolution fortement sursaturée. En effet, pour maintenir la sursaturation pendant un temps suffisant, il faut, ainsi que l'a montré M. Gernez, qu'il n'y ait pas la moindre inégalité de température entre les différents points de la masse enveloppante.

Les divers avantages ci-dessus énumérés expliquent suffisamment pourquoi j'ai adopté des ampoules aussi fragiles, malgré les grandes difficultés de leur maniement.

2. *Autres récipients.*

Indépendamment des ampoules, je me suis aussi parfois servi d'autres récipients en verre dont le contenu était simplement vidé dans le calorimètre, mais après avoir pris auparavant une température rigoureusement uniforme en tous les points de leur masse. La meilleure forme à donner à ces réci-

Digitized by Google

pients en vue de cette homogénéité de température était évidemment celle d'un étui ou cylindre long et étroit; leur emploi était d'ailleurs limité au cas où je restais au voisinage de la température de la chambre calorimétrique. Il était dès lors aisé de les préserver du refroidissement extérieur pendant le court intervalle de temps nécessaire à leur transport jusqu'au calorimètre.

Ils étaient fixés, par exemple, dans l'axe d'un autre tube beaucoup plus large ou bien encore simplement revêtus d'une enveloppe de feutre. Les dispositions à prendre en pareilles circonstances sont des plus élémentaires; il me suffira de dire que je ne les ai pas omises.

Par contre, il y a lieu d'exposer en détail les dispositions prises pour assurer l'égalité de température en tous les points de la masse logée dans le récipient de verre et en déterminer exactement la température.

Digitized by Google

CHAPITRE II

Dispositions prises pour amener les corps à la température voulue et les transmettre sans refroidissement jusqu'au calorimètre.

1. *Disposition spéciale pour la température ordinaire.*

La salle spacieuse où mes appareils calorimétriques étaient installés doit à son exposition au nord, et surtout à sa situation par rapport au reste du bâtiment, de ne subir que lentement les variations de la température extérieure.

Afin de parer complètement à ces variations pendant la saison d'hiver, j'employais, comme le faisait déjà avec succès M. Raoult (1), un calorifère à gaz (2) pourvu d'un système convenable de régulateurs, entouré en outre d'écrans et situé loin des appareils calorimétriques.

Pour évaluer la température du sel dont il voulait prendre la chaleur de dissolution, M. Berthelot (3) se contentait de placer le sel à côté du calorimètre la veille de l'opération. La température de ce sel pouvait être regardée comme identique avec la température ambiante, laquelle différait très peu de celle du calorimètre; en d'autres termes, M. Berthelot admettait que la température du sel était la même que celle de l'eau calorimétrique.

Cette hypothèse, évidemment permise quand on n'opère que sur de faibles masses de sel (ainsi que le faisait toujours

(1) Raoult, *Sur les tensions de vapeur des dissolutions faites dans l'éther* (*Annales de chimie et de physique*, 6e série, 1888, t. XV, p. 382).

(2) Ce calorifère était semblable à celui qu'on emploie à l'Institut Pasteur pour maintenir constante la température de la salle où sont exposées les moelles.

(3) Berthelot, *Essai de Mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, t. I, p. 181.

Digitized by Google

M. Berthelot), et qu'on ne se propose, en définitive, qu'une mesure approchée de la chaleur de dissolution, n'était pas admissible dans le cas de mes recherches. D'abord, j'opérais sur des masses de sel dix fois plus considérables; puis, mes recherches visaient, non seulement la chaleur de dissolution en elle-même, mais surtout les variations, toujours très faibles, qu'elle pouvait éprouver quand on dissolvait dans une masse d'eau constante des poids variables du même sel. Pour qu'il fût légitime d'attribuer ces faibles variations à l'influence seule de la concentration, il fallait amener tous les points de la masse du sel à la même température, et en outre disposer de cette température pour autant de nouvelles prises d'essai du sel qu'il pourrait être nécessaire

Une agitation convenable suffit, comme on le sait, pour établir une température uniforme dans toutes les parties d'une masse liquide, mais il n'y avait pas à songer un seul instant à employer un pareil procédé avec la masse d'un sel. J'ai tout d'abord fait l'essai suivant : Un tube long et étroit, rempli de liquide, était placé au sein d'une grande masse d'eau maintenue à une température constante et continuellement agitée. L'inégalité de température qui existait au début, entre les diverses couches du liquide du tube, ne tardait pas à disparaître et finalement le tube prenait la température de la masse d'eau agitée autour de lui ; le résultat obtenu était, au demeurant, le même que si l'on eût agité directement le liquide du tube.

Ainsi, lorsque le tube contient 100 grammes d'eau, l'uniformité de température des diverses couches du liquide, déjà presque atteinte après une heure et demie, l'est complètement au bout de deux heures. En opérant avec 400 grammes d'eau, on constate un écart entre les couches inférieures et supérieures, mais il ne dépasse pas 0°,005.

La même expérience répétée en substituant au liquide du tube un sel réduit en poudre a produit, au bout d'un certain temps, le même résultat, c'est-à-dire l'uniformité de température en tous les points de la masse solide et l'identité de cette

Digitized by Google

température avec celle du bain liquide. J'ajouterai, d'ailleurs, que vu le peu de conductibilité d'un sel, il y a lieu d'être frappé de la rapidité avec laquelle ce sel, sortant d'une étuve à 100° et placé dans les conditions ci-dessus décrites, revient à la température ordinaire.

Deux exemples montreront comment l'équilibre de température s'établit et se conserve.

Deux tubes de verre de 100 centimètres cubes environ sont remplis de sel et munis chacun d'un thermomètre calorimétrique.

La marche des températures de chaque thermomètre est notée pendant toute une journée et relatée dans les deux tableaux ci-dessous :

TABLEAU I

HEURES	TEMPÉRATURES DU SEL	TEMPÉRATURES DU BAIN LIQUIDE
h. 6 00 matin.	20°,085	17°,590
6 39 —	17,975	»
9 45 —	17,645	17,640 équil. atteint.
7 40 soir.	17,720	17,725
		La température du bain a été constamment ascendante.

TABLEAU II

HEURES	TEMPÉRATURES DU SEL	TEMPÉRATURES DU BAIN LIQUIDE
h. 6 08 matin.	29°,765	20°,180
6 42 —	20,640	»
8 50 —	20,165	»
10 45 —	20,090	20,085 équil. atteint.
7 10 soir.	20,030	20,025
		La température du bain a été constamment descendante.

Digitized by Google

A la suite de ces observations préliminaires, j'ai construit un appareil analogue à un comparateur de thermomètres. Ce comparateur est formé de trois enceintes concentriques; dans l'enceinte annulaire moyenne sont disposés, symétriquement par rapport à l'axe de l'appareil, dix tubes destinés à recevoir les récipients renfermant les différentes masses du sel considéré. Entre les trois enceintes circule un courant d'eau venant d'un réservoir dont la température peut être réglée à volonté. Le comparateur étant ainsi amené à la température voulue, on arrête le courant d'eau et l'on maintient l'uniformité de température du liquide par une agitation continue. Le mode d'agitation qui m'a donné jusqu'à présent les meilleurs résultats est celui qui est dû au courant d'air lancé par une soufflerie hydraulique à travers toute la masse liquide du comparateur. En effet, il est facile, en réglant la vitesse du courant d'air et en le puisant au besoin dans un milieu convenable, de maintenir le comparateur à une température presque constante. Enfin, pour préserver le comparateur du refroidissement extérieur, je l'enferme dans une caisse de bois, à côté d'autres masses d'eau à la même température que lui.

Entre autres observations, en voici une qui montrera ce qu'on peut attendre de cet appareil. Un premier thermomètre calorimétrique est substitué au tube n° 1 du comparateur; dans le tube n° 2, on introduit un étui en verre muni d'un thermomètre calorimétrique et contenant 100 grammes de sel.

D'autre part, on a un calorimètre Berthelot clos, rempli avec 600 grammes d'eau dans laquelle plonge un thermomètre calorimétrique. Pendant douze heures, la marche des trois thermomètres est notée d'heure en heure. Je ne retiens ici que les observations faites les jours où la température, marquée par les trois thermomètres, était constamment soit ascendante, soit descendante, et où, par suite, l'écart entre les températures devait atteindre son maximum. Le refroidissement du comparateur (capacité 50 litres) restait constamment moindre que celui du calorimètre clos, la différence étant d'ailleurs toujours très petite. Lorsque l'écart entre la température

Digitized by Google

ambiante et celle du comparateur et du calorimètre s'était abaissé à 2°, l'écart des trois thermomètres ne dépassait pas un dixième de degré au bout de dix heures; le contrôle qui s'en faisait soigneusement d'heure en heure, comme il vient d'être dit, assurait d'ailleurs qu'il n'avait pas passé dans l'intervalle par un maximum ou par un minimum.

L'exemple suivant, tiré de mon registre d'expériences, permet de comparer la marche du refroidissement de mon comparateur avec celle d'un calorimètre clos :

TABLEAU III

HEURES	TEMPÉRATURES		
	TUBE N° 1 (eau du comparateur)	TUBE N° 2 (sel)	CALORIMÈTRE CLOS
h.	°	°	°
10 15	16,540	16,535	16,560
11 15	16,530	16,525	16,550
12 15	16,515	16,510	16,515
2 15	16,495	16,490	16,520
3 15	16,490	16,485	16,510
4 15	16,485	16,480	16,505
7 15	16,450	16,445	16,465
9 00	0,090	0,090	0,095

Le tableau III montre que le comparateur (eau et sel) a varié de 0°,090 en neuf heures (soit 0°,105 en dix heures). On avait trouvé la veille :

	Variation rapportée à 10 heures.
Comparateur (eau et sel).....	0°091
Calorimètre clos.....	0,095

	Variation rapportée à 10 heures.
Comparateur (eau et sel).....	0°079
Calorimètre clos.....	0,079

Digitized by Google

Dans aucune de mes déterminations ultérieures, l'écart entre le thermomètre calorimétrique placé au sein du sel et celui qui était plongé directement dans l'eau du comparateur n'a dépassé 0°,005.

2. *Emploi d'étuves à vapeur.*

Les dissolutions salines dont j'avais à prendre les chaleurs spécifiques étaient amenées tout d'abord à la température de 100°. L'étuve que Regnault employait pour le même objet fournit, non pas la température de l'ébullition de l'eau, mais une température qui lui est inférieure de 1° à 2° (1) et même davantage.

Or, de même que l'on peut amener sans difficulté les corps à la température de la glace fondante, ne pourrait-on pas les amener tout aussi facilement à celle de l'ébullition de l'eau, de façon à pouvoir utiliser la température même de 100° qui sert avec celle de 0° à fixer la valeur du degré? Pour résoudre ce problème, j'ai repris l'étuve de Regnault, mais en supprimant le retour de vapeur d'eau qui la protégeait incomplètement contre le refroidissement extérieur, puis je l'ai placée dans une enceinte calorimétrique composée d'une épaisse enveloppe de feutre et d'une caisse de bois. Déjà, grâce à cette enceinte, la température des corps placés à l'intérieur de l'étuve arrivait à n'être plus inférieure que de 0°,2 à celle de l'ébullition de l'eau.

Plus tard, la caisse de bois fut remplacée par plusieurs enveloppes de fer-blanc (*fig.* 1); je vis alors les corps placés à l'intérieur de l'étuve prendre exactement la température de l'ébullition de l'eau. L'étuve de Regnault se trouvait ainsi transformée en un véritable appareil à point 100°.

Dans chacune de mes déterminations ultérieures, je notais,

---

(1) Regnault, *Recherches sur la chaleur spécifique des corps* (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, 1840, t. LXXIII, p. 22).

Digitized by Google

d'une part, la température du thermomètre placé côte à côte avec le corps, et, d'autre part, la pression barométrique. Les indications de température fournies par ces deux méthodes

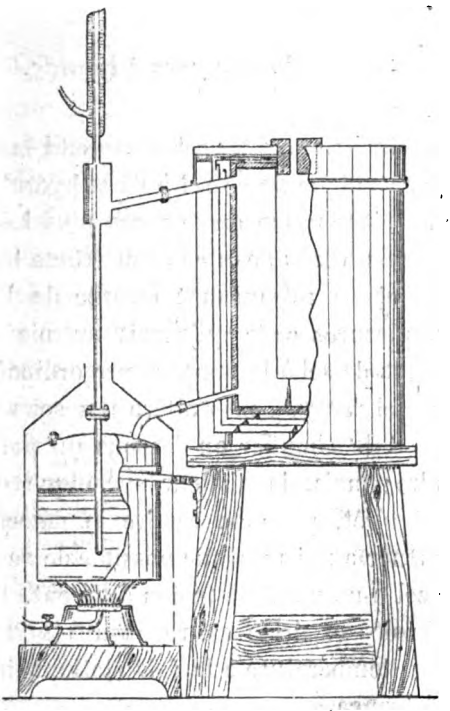


Fig. 1.

étaient toujours identiques, ce qui établissait pour mes expériences un excellent contrôle. Le baromètre employé était du nouveau modèle récemment construit par M. Hémot(1); cet

(1) M. Maquenne (a) et M. Violle (b) insistent principalement sur ce point que le nouveau baromètre, construit par M. Hémot, permet à l'observateur d'effectuer la lecture complètement réduite, en moins de deux minutes, avec une approximation de $0^{mm},1$.

Indépendamment de la rapidité dans la mesure, rapidité que je n'avais

(a) Maquenne, *Sur un nouveau baromètre de laboratoire* (*Bulletin de la Société Chimique de Paris*, 3e série, 1894, t. XI, p. 447).

(b) Violle, *Rapport à la Société de Physique* (1er juin 1894).

Digitized by Google

instrument, vérifié avec le plus grand soin, se trouvait d'accord avec celui de M. Baudin, qui avait servi primitivement à marquer le point 100° de mon thermomètre étalon.

3. *Emploi d'étuves à liquide.*

L'étude calorimétrique d'un sel comprend la détermination de la chaleur spécifique de ce sel à l'état hydraté. Cette détermination se faisait, comme on le verra plus loin, en laissant tomber directement dans l'eau calorimétrique le sel préalablement échauffé et en retranchant ensuite de la quantité de chaleur ainsi mesurée celle qu'aurait fournie la dissolution d'un même poids de sel à la température ordinaire.

Pour qu'un sel hydraté ne s'altère pas sous l'action de la chaleur, il faut le chauffer au-dessous du point où il commence à fondre; mais, la chaleur spécifique d'un sel étant faible, on a intérêt, pour en rendre la détermination plus exacte, à l'amener aussi près que possible de ce point; d'autre part, chaque sel a un point de fusion différent. Il fallait donc, pour le succès des expériences, recourir à une étuve où l'on pût obtenir une température à la fois stationnaire et parfaitement fixée à l'avance.

Or, les nouvelles étuves construites depuis quelques années en vue des travaux délicats de physiologie ne pouvaient, faute de précision suffisante, convenir à mes recherches. Je ne pou-

---

d'ailleurs pas en vue dans mes expériences, cet instrument présente de bonnes garanties.

La caisse de bois, dans laquelle il est entièrement enfermé, le maintient à une température suffisamment stable, ainsi qu'on le constate sur les thermomètres placés le long du tube barométrique. La température de la colonne mercurielle peut donc être déterminée très exactement.

L'échelle étant tracée sur le verre même, le constructeur a pris soin de tirer d'un même morceau de verre vert le tube barométrique et la cuvette du thermomètre, de sorte que les corrections relatives à la température se font avec tout le degré de précision désirable.

Digitized by Google

vais non plus, comme l'indiquait Regnault (1), remplacer l'eau de sa chaudière par d'autres liquides volatils, qui ne m'auraient pas permis d'atteindre les degrés de l'échelle thermométrique nécessaires à mes expériences. En outre, les liquides volatils, autres que l'eau, quand on les chauffe indéfiniment sans les renouveler fréquemment, subissent une altération qui modifie leur point d'ébullition.

J'aurais pu cependant obtenir dans l'étuve de Regnault une température stationnaire, parfaitement fixée à l'avance, en plaçant dans la chaudière le liquide dont la température d'ébullition sous la pression ordinaire de l'atmosphère se rapprochait le plus de celle que je voulais obtenir dans l'étuve. Faisant alors bouillir ce liquide sous une pression plus grande ou plus petite que l'atmosphère (2), selon les cas, on aurait pu fixer le thermomètre de l'étuve exactement à la température préalablement déterminée.

Sur ces entrefaites, M. Marchis, alors maître de conférences à la Faculté des Sciences de Caen, et aujourd'hui pourvu des mêmes fonctions à la Faculté des Sciences de Bordeaux, venait de construire pour ses travaux personnels une nouvelle étuve à liquide bien supérieure aux étuves à vapeur de Regnault. M. Marchis employait un bain d'huile, à cause des températures élevées qu'il avait besoin de produire.

Pour régler cette étuve à la température voulue, il faut au moins trois semaines; mais, cela fait, l'étuve ne varie plus que de 0°,02 par heure. N'ayant pas besoin de dépasser 100°, j'ai pu employer l'eau qui, à cause de sa chaleur spécifique (double de celle de l'huile) constitue un bien meilleur volant de chaleur; et, en effet, dans ces conditions, la variation de l'étuve n'a plus été que de 0°,002 à 0°,003 par heure (moyenne des plus grands écarts observés pendant douze

(1) Regnault, *Sur la chaleur spécifique de quelques corps simples* (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, 1861, t. XLIII, p. 7).

(2) Regnault, *loc. cit.*

Digitized by Google

heures, après s'être assuré que la température n'avait jamais passé dans l'intervalle par un maximum ou un minimum).

L'étuve de M. Marchis (*fig.* 2 et 3) est, à proprement parler, un thermo-siphon. Le courant ininterrompu qui s'établit spontanément dans la masse liquide suffit déjà à lui seul à

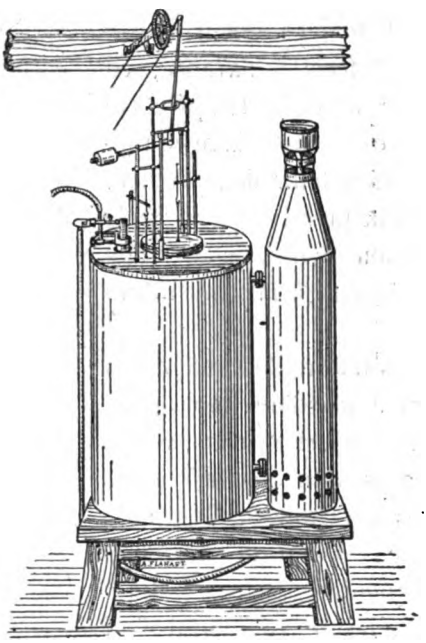


FIG. 2.

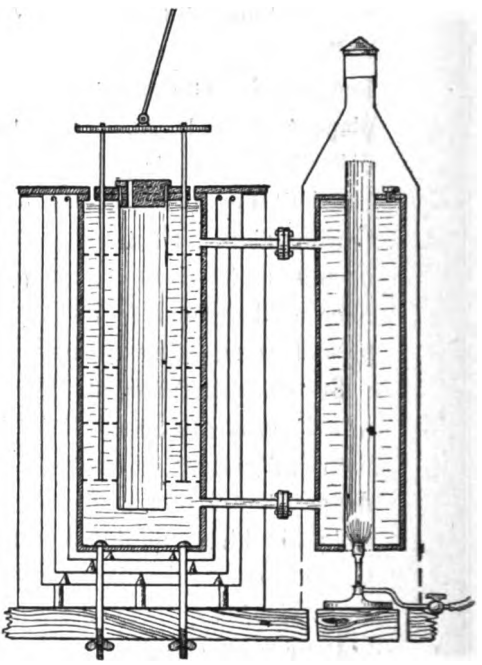


FIG. 3.

donner une température à peu près uniforme et qui le devient absolument si en même temps on agite le liquide. La source directe de chaleur, c'est-à-dire le bec Bunsen, est dans le corps même du siphon et ne peut par suite impressionner la partie de l'étuve où est placé le corps à échauffer. D'ailleurs cette partie de l'étuve est située dans une enceinte calorimétrique qui la préserve du refroidissement extérieur; l'autre branche du siphon est également dans une enceinte appropriée. Enfin, des écrans disposés autour de l'appareil protègent

Digitized by Google

les organes accessoires qui sortent de l'étuve. Un système convenable de régulateurs de pression et de température assure un débit de gaz constant. L'agitateur que j'emploie se compose d'une série de larges anneaux horizontaux, assez minces, assemblés entre quatre tiges verticales ; le nombre des anneaux est calculé de façon à pouvoir réduire la course de l'agitateur à 5 ou 6 centimètres seulement. Un moteur mécanique communique à ce système un mouvement alternatif de haut en bas et de bas en haut. Dans certains cas, l'agitation produite par un simple courant d'air lancé par une soufflerie peut suffire.

Enfin je ferai remarquer que mes étuves, soit système Regnault, soit système Marchis, étaient logées dans une salle exposée au midi, où les variations de température allaient jusqu'à 10° dans une même journée; conditions assurément défavorables, qui pourtant n'ont influé en aucune façon sur la marche de ces appareils.

4. *Transport des corps échauffés.*

On a vu par ce qui précède comment j'ai pu obtenir des températures stationnaires, parfaitement fixées à l'avance, se pliant en un mot à toutes les exigences des travaux de grande précision. Il fallait de plus que le corps échauffé pût se rendre de l'étuve au calorimètre tout en conservant intégralement la température acquise. Les difficultés qu'aurait pu présenter cette partie délicate des expériences avaient déjà été résolues par M. Pionchon (1). Je n'ai eu qu'à m'assurer par moi-même de l'excellence de son procédé. M. Pionchon mettait le corps à échauffer dans une enceinte auxiliaire, placée elle-même dans l'étuve de Regnault. Cette enceinte, destinée à accompagner

(1) Pionchon, *Recherches calorimétriques sur les chaleurs spécifiques et les changements d'état aux températures élevées* (*Annales de chimie et de physique*, 6e série, 1887, t. XI, p. 51).

Digitized by Google

ensuite le corps dans son trajet de l'étuve au calorimètre, était constituée par un manchon cylindrique, revêtu d'une épaisse enveloppe de feutre et fermé à sa partie supérieure par un tampon de ouate; d'où son imperméabilité à la chaleur. Le corps était suspendu par un fil au milieu de la hauteur du manchon; on le laissait tomber dans le calorimètre quand on avait approché la partie inférieure du manchon tout près de la surface de l'eau. Ainsi, au lieu d'amener, comme Regnault, le calorimètre au-dessous de l'étuve, ce qui était impossible avec les calorimètres à enceintes Berthelot et les thermomètres à longue tige actuellement employés, M. Pionchon faisait exactement l'inverse : c'était l'étuve qu'il transportait et amenait au-dessus du calorimètre. Les résultats de séries d'expériences ainsi faites lui prouvaient, par leur concordance, que ce mode de préservation du corps contre le refroidissement est d'une grande efficacité. Le manchon de M. Pionchon devant jouer un rôle capital dans mes déterminations, je l'ai soumis au contrôle suivant : J'ai fait construire par M. Baudin deux thermomètres hypsométriques accouplés et partagés en cinquantièmes de degré, ce qui permettait d'évaluer au besoin les cinq-centièmes de degré; l'un des thermomètres était logé dans le manchon à la place que le corps devait occuper pendant son trajet et l'autre se trouvait dans une chambre annulaire extérieure que j'avais adjointe au manchon de M. Pionchon. Je constatais de la sorte du même coup que la température était uniforme dans toute l'enceinte et qu'elle demeurait invariable pendant le court trajet de l'étuve au calorimètre. On obtenait d'ailleurs le même résultat quand on intervertissait de place les thermomètres pour s'assurer qu'ils marchaient bien en parfait accord.

Le fil de soie auquel l'ampoule était suspendue venait, à sa sortie du manchon, s'enrouler deux ou trois fois autour d'un léger fragment de bois, puis pendait librement au dehors. En cet état, le fragment de bois, appuyé sur la partie supérieure du manchon par le poids même de l'ampoule, maintenait

Digitized by Google

celle-ci en position; mais si l'on venait à soulever le tout en saisissant l'extrémité libre du fil, celui-ci, se déroulant vivement, projetait en l'air le fragment de bois; aussitôt on lâchait le fil, et l'ampoule tombait dans le calorimètre. Cette petite manœuvre, plus longue à décrire qu'à accomplir, ne durait pas au delà d'une fraction de seconde.

La partie inférieure du manchon était fermée par une lame épaisse de feutre qui ne quittait le manchon qu'au moment où on l'approchait du calorimètre. Cette lame, destinée à assurer la clôture complète du manchon, ne pénétrait pas dans l'intérieur, afin d'éviter la rentrée d'air froid qui aurait suivi l'enlèvement de cette lame.

Digitized by Google

CHAPITRE III

Mesure des températures.

Dans le calcul de mes expériences, indépendamment de la variation de température du thermomètre calorimétrique, entrait aussi la différence observée entre ce thermomètre et un second thermomètre placé côte à côte avec le corps échauffé.

Je ne pensais pas rencontrer de difficulté dans cette dernière mesure. En effet, le thermomètre étalon et les divers thermomètres auxiliaires indispensables à mes recherches avaient été construits par M. Baudin tous à la même époque, ils étaient en verre vert, recuits de façon à réduire au minimum la variation du zéro; aussi, au moment de leur livraison, marchaient-ils tous en parfait accord. Je possédais d'ailleurs pour chacun d'eux, outre la vérification de l'intervalle fondamental, les corrections de calibre à leur faire subir.

Malgré toutes ces garanties, quand je notais, suivant la méthode habituelle, l'indication d'un thermomètre exposé dans une enceinte donnée et la position du zéro correspondant à cette température, les résultats ne concordaient point aussi parfaitement qu'on était en droit de l'attendre de pareils instruments. Or cette discordance a tout à fait disparu du jour où j'ai fait intervenir exactement le temps dans la détermination du zéro. C'est ainsi que dans toutes mes mesures j'ai pris comme zéro celui qui est observé une minute après la lecture du thermomètre à la température élevée. Ce temps si court était suffisant pour amener à zéro le réservoir, car, au lieu

Digitized by Google

d'être fixé dans la glace, le thermomètre était tenu à la main et agité circulairement dans l'espèce de bouillie formée par la glace en fusion (1).

Les étuves étant maintenues toute l'année aux températures nécessaires à mes déterminations, je préférais ne pas déplacer les thermomètres qui y étaient installés afin de ne pas déranger la marche de leur zéro. Mais au moment d'une expérience, je juxtaposais au thermomètre de l'étuve le thermomètre étalon, et c'était ce dernier seulement que je faisais revenir à zéro en le plongeant dans la glace. Il était dès lors aisé de fixer le zéro du thermomètre auxiliaire par une simple comparaison qui, nécessaire au début, ne servait plus à la fin que comme contrôle.

(1) C'est le mode suivi par M. Baudin pour déterminer la position du zéro de ses thermomètres.

Digitized by Google

CHAPITRE IV

Opérations calorimétriques.

1. *Banc calorimétrique.*

J'ai déjà dit que mes recherches sur les chaleurs de dissolution visaient moins la mesure de ces chaleurs que celle de leurs variations pour des concentrations différentes. Or, il y avait grand intérêt à ce que ces expériences fussent poussées jusqu'aux concentrations les plus fortes possible; mais un double obstacle semblait s'y opposer. D'abord, la dissolution de grandes masses de sel produit un saut de température relativement considérable qui aurait fait prendre à la correction du refroidissement une valeur importante, incompatible avec la précision nécessaire à mes recherches. De plus, quand le sel est hydraté, il se produit un abaissement de température au point de condenser l'eau atmosphérique à la surface du calorimètre et par suite de rendre toute mesure impossible.

Le système de compensations de Rumford permet d'obvier à ce double inconvénient. Sachant préalablement que telle réaction calorimétrique élevait, par exemple, de n degrés la température de l'eau du calorimètre, Rumford amenait cette eau à $\frac{n}{2}$ degrés au-dessous de la température ambiante, de façon que la perte subie dans la période finale fût égale au gain éprouvé dans la période initiale. Mais, comme le fait remarquer M. Berthelot (1), cette méthode si élégante en principe est

(1) Berthelot, *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 204.

Digitized by Google

presque toujours illusoire en pratique, car la durée de ces deux périodes n'est jamais la même et de plus l'influence de l'évaporation ne change pas de signe lorsque l'on passe de la première moitié de l'expérience à la seconde. Pour corriger ce défaut du procédé Rumford, je me suis servi du système de correction Berthelot (1) qui permet de suivre la marche du refroidissement d'un calorimètre dans toutes les phases d'une expérience quelconque.

Avant tout, j'ai cherché à pouvoir disposer à mon gré, dans une certaine limite, de la température des diverses enceintes calorimétriques.

Il ne m'était pas possible de me mettre à l'abri de toutes les influences atmosphériques : mais, du moins, celle de la température sur les enceintes calorimétriques pouvait et devait être écartée. A cet effet, le calorimètre est dépouillé de son enveloppe de feutre, puis enfermé dans une grande caisse de bois entre deux masses d'eau. Ces deux masses d'eau et celle qui est contenue dans l'enceinte d'eau du calorimètre peuvent communiquer au besoin entre elles et, à l'aide d'une disposition analogue à celle qui a été prise pour le comparateur, recevoir de l'eau à la température ambiante; de plus, un courant d'air assure, par une agitation continue de toute cette eau, l'uniformité de température de ce système que j'appellerai désormais, pour abréger, le *banc calorimétrique* (*fig.* 4 et 5). Le vase de platine était découvert comme d'habitude, mais je prenais le soin de clore les enceintes successives qui l'enveloppent.

Le banc calorimétrique était ainsi amené à une température uniforme, d'autant plus facile à obtenir et à maintenir qu'un simple écart de 2° au plus avec la température ambiante suffisait en général à mes expériences.

Ces dispositions étant prises, un essai préliminaire me fait connaître approximativement l'abaissement de température

(1) Berthelot, *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 208.

Digitized by Google

produit par la dissolution d'un certain poids p de sel considéré dans un poids P d'eau. Supposons, par exemple, un abaissement de n degrés; je mets dans le calorimètre P grammes d'eau à $\frac{n}{2}$ degrés *au-dessus* de la température de la salle et note la

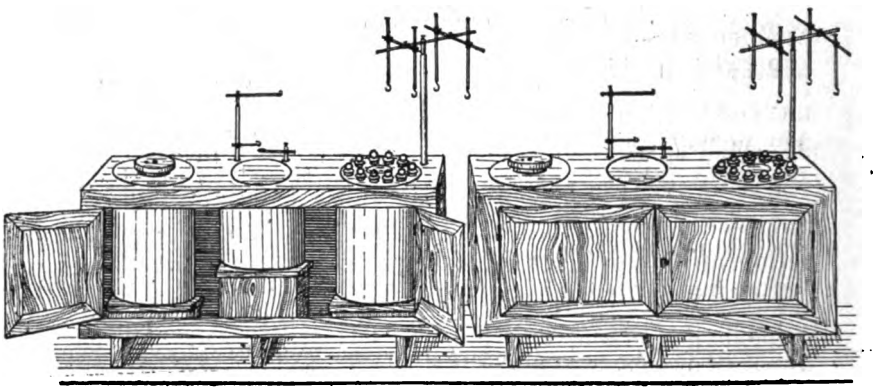


Fig. 4.

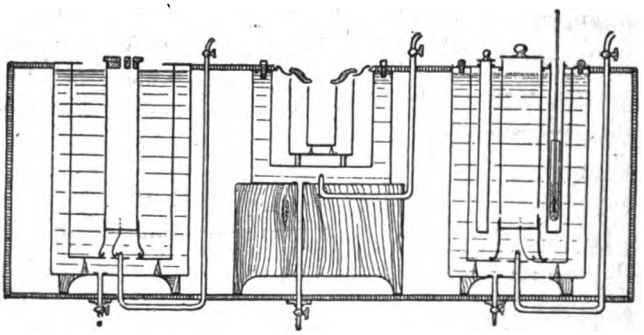


Fig. 5.

marche du thermomètre pendant cinq minutes; puis, l'eau du calorimètre est remplacée non plus par P grammes d'eau, mais par $(P + p)$ grammes de la même dissolution saline que ci-dessus, à $\frac{n}{2}$ degrés *au-dessous* de la température de la salle; la marche du thermomètre est notée à nouveau également pendant cinq minutes.

Digitized by Google

Un premier renseignement est ainsi obtenu qui permet de régler, toujours avec le même intervalle de n degrés, les nouvelles températures initiales à donner à l'eau et à la dissolution saline en vue d'égaliser le mieux possible le refroidissement de l'eau et l'échauffement de la dissolution. De nouveaux essais fournissent des valeurs de plus en plus rapprochées de ces températures initiales, jusqu'à ce que l'égalité entre la perte de chaleur de la période initiale et le gain correspondant à la période finale soit réalisée aussi exactement que possible. Il pourrait arriver que l'on vînt à dépasser le point de rosée; dans ce cas, il suffirait d'élever d'une quantité suffisante la température du banc calorimétrique et de recommencer les essais préliminaires.

En résumé, c'est une fois l'expérience finie que M. Berthelot emploie sa méthode exploratrice pour reproduire à son gré telle ou telle phase de cette expérience, et en particulier pour vérifier si une réaction est réellement accomplie à la fin des mesures et à quel moment elle a pris fin; c'est au contraire avant de commencer l'expérience que je me renseigne sur toutes les phases du refroidissement qui s'y produira. Il est bien entendu que les circonstances atmosphériques de l'expérience et des essais préalables doivent rester invariables pendant toute la durée des opérations.

Le tableau suivant détaille une expérience complète où les essais ont été poussés jusqu'à la compensation exacte entre le refroidissement de la période initiale et l'échauffement de la période finale. L'on y verra, en outre, que l'on obtient assez vite une compensation suffisante pour des expériences de grande précision.

Digitized by Google

TABLEAU IV

Essai préliminaire. — En dissolvant à 16 degrés 100 grammes d'acétate de sodium

A

Expériences auxiliaires pour compenser la correction du refroidissement.

TEMPÉRATURES OBSERVÉES AU DÉBUT DES EXPÉRIENCES AUXILIAIRES

Chambre calorimétrique	16,3
Banc calorimétrique	15,0
Sel à étudier	15,045
Point de rosée	7,2

I

Le calorimètre contient 500 gr. d'eau à une température variant d'une expérience à l'autre; la marche du thermomètre calorimétrique est observée pendant cinq minutes.

EXPÉRIENCE N° 1		EXPÉRIENCE N° 2		EXPÉRIENCE N° 3	
TEMPÉRATURE INITIALE DE L'EAU CALORIMÉTRIQUE 19,440		TEMPÉRATURE INITIALE DE L'EAU CALORIMÉTRIQUE 18,425		TEMPÉRATURE INITIALE DE L'EAU CALORIMÉTRIQUE 17,710	
Temps — min.	Températures — °	Temps — min.	Températures — °	Temps — min.	Températures — °
0	19,440	0	18,425	0	17,710
1	19,414	1	18,405	1	17,694
2	19,388	2	18,385	2	17,678
3	19,362	3	18,365	3	17,662
4	19,336	4	18,345	4	17,646
5	19,310	5	18,325	5	17,630
Refroidissement par minute : 0,026		Refroidissement par minute : 0,020		Refroidissement par minute : 0,016	

II

L'eau du calorimètre est remplacée par 600 gr. de dissolution saline (eau = 500 gr., sel = 100 gr.) à une température variant d'une expérience à l'autre; la marche du thermomètre calorimétrique est observée pendant cinq minutes.

EXPÉRIENCE N° 1		EXPÉRIENCE N° 2		EXPÉRIENCE N° 3	
TEMPÉRATURE INITIALE DU LIQUIDE CALORIMÉTRIQUE 13,325		TEMPÉRATURE INITIALE DU LIQUIDE CALORIMÉTRIQUE 12,210		TEMPÉRATURE INITIALE DU LIQUIDE CALORIMÉTRIQUE 11,485	
Temps — min.	Températures — °	Temps — min.	Températures — °	Temps — min.	Températures — °
0	13,325	0	12,210	0	11,485
1	13,340	1	12,227	1	11,504
2	13,355	2	12,244	2	11,523
3	13,370	3	12,261	3	11,542
4	13,385	4	12,278	4	11,561
5	13,400	5	12,295	5	11,580
Échauffement par minute : 0,015		Échauffement par minute : 0,017		Échauffement par minute : 0,019	

Digitized by Google

TABLEAU IV

dans 500 grammes d'eau, on constate un abaissement de température de 6°,2 environ.

B

Détermination de la chaleur de dissolution du sel.

TEMPÉRATURES OBSERVÉES AU MOMENT DE L'EXPÉRIENCE DÉFINITIVE

	°
Chambre calorimétrique	16,8
Banc calorimétrique	15,1
Sel à étudier	15,085
Point de rosée	10,1

Le calorimètre contient 500 grammes d'eau à une température variant d'une expérience à l'autre; quand le refroidissement est devenu tout à fait régulier, on fait tomber rapidement dans l'eau calorimétrique 100 grammes de sel et l'on continue la lecture du thermomètre calorimétrique.

EXPÉRIENCE N° 1		EXPÉRIENCE N° 2		EXPÉRIENCE N° 3	
TEMPÉRATURE INITIALE DE L'EAU CALORIMÉTRIQUE 17,935		TEMPÉRATURE INITIALE DE L'EAU CALORIMÉTRIQUE 18,155		TEMPÉRATURE INITIALE DE L'EAU CALORIMÉTRIQUE 18,360	
Temps — min.	Températ. — °	Temps — min.	Températ. — °	Temps — min.	Températ. — °
0	17,935	0	18,155	0	18,360
1	17,919	1	18,137	1	18,341
2	17,903	2	18,119	2	18,322
3	17,887	3	18,101	3	18,303
4	17,871	4	18,083	4	18,284
Dissolution 5	17,855	Dissolution 5	18,065	Dissolution 5	18,265
6	11,240	6	11,440	6	11,639
7	11,240	7	11,444	7	11,639
8	11,260	8	11,464	8	11,658
9	11,280	9	11,484	9	11,677
10	11,300	10	11,504	10	11,696
11	11,320	11	11,524	11	11,715
12	11,340	12	11,544	12	11,734
Refroidissement par minute pendant la période initiale...	0,016	Refroidissement par minute pendant la période initiale...	0,018	Refroidissement par minute pendant la période initiale...	0,019
Échauffement par minute pendant la période finale....	0,020	Échauffement par minute pendant la période finale.....	0,020	Échauffement par minute pendant la période finale....	0,019

Digitized by Google

Ce procédé présente un inconvénient, mais qui n'est pas d'ordre scientifique : celui d'exiger une grande habitude avant d'être employé couramment.

2. *Mesure des quantités d'eau employées.*

La température de l'eau, avant son introduction dans le calorimètre, n'intéressait en rien mes expériences, car il me fallait prendre des masses d'eau constantes à des températures différentes. Le dispositif imaginé par M. Pionchon (1) lui permettait d'avoir une masse d'eau dont le *poids en eau* demeurait le même, quelle que fût la température, dans les limites de ses expériences; soit de 15° à 20°. C'était encore l'inverse que je devais réaliser : c'est-à-dire qu'il me fallait construire un instrument susceptible de fournir une masse d'eau dont le *poids absolu* restât le même, dans les limites de températures où j'avais à opérer.

Je me suis servi dans ce but de nouvelles pipettes, dites à *écoulement libre vertical,* que M. Baudin commençait à construire au début de ce travail. Elles laissent écouler exactement le volume d'eau inscrit sur l'instrument, autrement dit, elles sont jaugées d'une façon telle que le liquide restant adhérent aux parois ne soit pas compris dans le volume mesuré. Mais, au lieu d'un repère unique, la pipette porte une échelle de traits correspondant aux différents volumes occupés par l'eau distillée entre 5° et 25°. A proprement parler, cet instrument est un véritable thermomètre à eau à échelle centésimale.

Le tableau suivant contient les observations relatives à deux de ces pipettes, dont la construction délicate a été confiée à M. Baudin.

---

(1) Pionchon, *Recherches calorimétriques, etc.* (*Annales de chimie et de physique,* 6e série, 1887, t. XI, p. 56).

Digitized by Google

TABLEAU V

DURÉE DE L'ÉCOULEMENT	POIDS D'EAU ADHÉRENT
I. — Pipette n° 53.	
sec. 56,0	gr. 0,425
55,0	0,432
55,0	0,485
54,5	0,405
....	.....
....	.....
Moyenne.. 55,1	0,437
II. — Pipette n° 54.	
sec. 58,0	gr. 0,470
52,0	0,485
52,0	0,525
52,0	0,502
52,5	0,525
....	.....
....	.....
Moyenne.. 52,3	0,501

Ces pipettes contiennent 500 grammes d'eau, plus le poids moyen inscrit dans la dernière colonne.

Ainsi l'erreur d'une observation isolée n'atteint jamais 0gr05, si on la compare à la moyenne (représentée par le trait gravé); par suite, pour une pipette de 500 grammes, les pesées coïncident à $\frac{1}{10000}$ près avec les mesures de volume.

3. *Dispositions accessoires.*

Les dispositions précédemment détaillées ne suffisaient point à assurer l'exactitude de mes recherches.

Digitized by Google

Il fallait, en effet, que le corps mis en expérience n'arrivât au contact de la paroi du calorimètre qu'après avoir pris une température, sinon identique à celle du liquide calorimétrique, du moins qui en fût voisine à 2° ou 3° près. Faute de cette précaution, la correction du refroidissement (qui suppose que le rayonnement se fait uniformément sur toute la paroi du calorimètre), cessait d'être légitime; de plus, il y avait lieu de craindre des pertes plus ou moins grandes de chaleur le long du support du vase calorimétrique.

Lorsque le poids du corps employé est faible et que les liquides mis en œuvre sont à une température très voisine de celle du calorimètre, il n'est pas besoin de précautions spéciales. Mais tel n'était pas ici le cas. La grande masse de sel que je projetais d'un seul coup, soit à la température ordinaire, soit, par exemple, à 50°, dans le liquide calorimétrique, gagnait le fond du vase avant d'avoir pu se dissoudre et c'était sur cette paroi que s'accomplissait une réaction qui absorbait ou dégageait beaucoup de chaleur.

Autre inconvénient plus grave; quand il fallait briser dans l'eau calorimétrique une ampoule pleine d'une dissolution saline à 100°, toute la masse du liquide bouillant venait alors frapper le même point de la paroi.

Pour surmonter ces difficultés, j'ai dû recourir aux artifices les plus variés. Le détail en serait long et fastidieux, c'est pourquoi je me contenterai de donner deux types différents des dispositions adoptées.

1° Disposition propre aux corps solides.

Le corps solide était reçu sur un plateau mobile toujours maintenu à deux ou trois millimètres des parois latérales du vase. Au début de l'expérience, le plateau était suspendu à quelques centimètres au-dessus du fond du vase; une fois la réaction accomplie, et alors seulement, je le laissais couler jusqu'au fond. Cette précaution, à la rigueur négligeable avec un sel hydraté tel que l'acétate de sodium (qui se dissout presque instantanément quand il a été préalablement passé au

Digitized by Google

tamis de soie), devenait indispensable avec le sel anhydre qui, en s'hydratant, s'agglomère et échauffe considérablement la partie du vase où il repose, sans se dissoudre tant que l'on n'emploie pas l'écraseur.

2° Disposition propre aux corps liquides.

L'ampoule chaude tombait dans un panier fait de plusieurs toiles métalliques superposées, à mailles serrées et supporté par un trépied. Le liquide bouillant, astreint de la sorte à s'échapper par les mailles du panier, gagnait lentement le fond du calorimètre. Il était d'ailleurs facile de s'assurer que le moyen employé était efficace. En effet, je pouvais choisir : ou de déterminer la rupture spontanée de l'ampoule en la faisant tomber d'un peu plus haut dans le panier, ou, au contraire, de la laisser se refroidir dans le panier et ne la briser qu'au moment où le thermomètre était devenu à peu près stationnaire. Les résultats de ces deux séries d'expériences concordaient absolument entre eux, mais différaient de ceux obtenus en brisant l'ampoule sur le fond du vase, preuve manifeste de la nécessité des dispositions prises et de leur pleine efficacité.

Enfin, dans les expériences relatives à la dilution des dissolutions salines, l'ampoule qui les renfermait n'était brisée qu'après avoir pris la température de l'eau calorimétrique. Dans ce but, l'ampoule était fixée à un petit support que l'on suspendait au milieu du calorimètre; on pouvait — sans courir le risque de la briser — saisir le support par son manche et agiter ainsi, soit l'eau calorimétrique, soit l'ampoule elle-même.

Les pièces accessoires que ces diverses nécessités expérimentales m'obligeaient à introduire dans le calorimètre, n'en augmentaient pas le poids en eau d'une manière sensible. En effet, elles étaient faites en platine fortement iridié et possédaient de la sorte une très grande résistance sous une très faible masse. En particulier, le fil fin en platine iridié à 25 p. 100 servant à briser les ampoules était aussi rigide qu'un fil d'acier.

Digitized by Google

L'importance de l'appareil expérimental précédemment décrit (1) paraîtra sans doute hors de proportion avec le but poursuivi qui se réduisait, en somme, à l'étude calorimétrique d'un simple mélange d'eau et de sel. Cette objection tombe d'elle-même si l'on observe à quelle précision il me fallait atteindre, avec quel soin, par conséquent, je devais éliminer des causes d'erreurs qui, tout en étant faibles par elles-mêmes, eussent enlevé toute certitude à mes expériences. Il en est résulté que la plupart des détails de la calorimétrie expérimentale ont dû être minutieusement repris et que l'étude d'un simple cas particulier a pris une portée beaucoup plus étendue, je dirai même générale, où je pense trouver une pleine justification.

Dans la seconde partie de ce travail, j'expose les résultats de mes expériences sur l'acétate de sodium en les accompagnant d'explications complémentaires et comparatives tant sur la marche que j'ai suivie dans chacune des déterminations calorimétriques relatives à ce sel, que sur celles qu'ont adoptées les autres observateurs. Après les détails donnés plus haut, ces explications pourront être formulées avec la plus grande concision.

---

(1) Les divers appareils décrits dans ce travail ont été établis avec une science et une précision remarquables par les habiles constructeurs de Lille, MM. Van Ackere et Brünner.

Digitized by Google

DEUXIÈME PARTIE

APPLICATION DES MÉTHODES PRÉCÉDENTES A L'ACÉTATE DE SODIUM

CHAPITRE PRÉLIMINAIRE

Préparation du Sel

1. — *Hydrate normal.*

Quand on compare les diverses valeurs numériques obtenues en thermochimie pour la même détermination par différents expérimentateurs, on constate fréquemment d'assez notables écarts. Ne pourrait-on pas les attribuer, au moins dans quelques cas, à la nature du sel employé? Tout s'expliquerait, en effet, en supposant que les expériences aient porté, non sur un hydrate salin bien défini, mais sur un hydrate plus ou moins mélangé d'hydrates accidentels, dont l'existence était d'ailleurs ignorée avant les travaux de M. Gernez.

Cette constitution des cristallisations mixtes, découvertes par M. Gernez(1), a été depuis pleinement confirmée par l'examen de leurs tensions de dissociation. Celles-ci attestent, dans

(1) Gernez, *Recherches sur la cristallisation des solutions sursaturées*, 3e mémoire (*Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, 2e série, 1878, t. VII p. 43).

Digitized by Google

le produit solide, la coexistence de plusieurs hydrates mélangés, ainsi que M. Lescœur(1) l'a fait voir d'une manière frappante, en particulier pour l'azotate de calcium.

M. Lescœur, s'appuyant sur les travaux de M. Gernez, est le premier qui ait cherché à éviter la production des hydrates autres que l'hydrate normal.

Pour obtenir l'hydrate normal bien défini, M. Lescœur(2) abandonne le sel cristallisé pur à une température un peu inférieure à celle de sa fusion aqueuse et l'étend d'eau successivement jusqu'à ce que quelques cristaux seulement demeurent non dissous; les hydrates accidentels, plus solubles, se dissolvent les premiers; les derniers cristaux sont formés de l'hydrate normal qui est le moins soluble de tous; M. Lescœur laisse ensuite la dissolution se prendre en cristaux qui, dans ces conditions, sont uniquement constitués par le sel normal.

C'est d'après cette méthode que j'ai préparé l'hydrate normal d'acétate de sodium, dont la composition est représentée, comme l'on sait, par la formule $C^2H^3NaO^2, 3H^2O$; mais je dois faire connaître comment je me procurais le sel chimiquement pur destiné à cristalliser suivant le procédé de M. Lescœur. On verra par les résultats obtenus que, dans plusieurs cas, ma méthode facilite grandement l'obtention des sels purs et même celle d'un hydrate bien défini; c'est ce qui a lieu, par exemple, pour l'acétate de sodium.

Le sel ordinaire du commerce est d'abord grossièrement concassé, puis introduit dans une grande allonge fermée vers le bas par une plaque de porcelaine percée de petits trous. La douille qui termine l'allonge porte un robinet et s'engage dans un récipient communiquant avec un instrument à faire le vide.

---

(1) Lescœur, *Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues*, 4e mémoire (*Annales de chimie et de physique*, 6e série, 1890, t. XXI, p. 516 et suiv.).

(2) Lescœur, *Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues*, 4e mémoire (*Annales de chimie et de physique*, 6e série, 1890, t. XXI, p. 518).

Digitized by Google

Une glace rodée, se terminant également par une douille à robinet, permet de fermer exactement la partie supérieure de l'allonge; enfin, ce dernier robinet communique avec une série de tubes absorbants destinés à retenir, soit les vapeurs acides ou ammoniacales, soit les poussières cristallines de l'air qui les traverse. On verse sur le sel de l'eau à la température ordinaire, de façon à le baigner complètement, puis on remue fréquemment avec un bâton de verre cette sorte de bouillie. La dissolution saturée est laissée alors durant vingt-quatre heures en contact avec le sel non dissous; on continue à l'agiter de temps en temps, on la fait ensuite écouler et l'on aspire, à l'aide du vide, la majeure partie des eaux dont le sel est encore imprégné.

Le sel restant est repris de la même façon avec une nouvelle quantité d'eau et traité comme ci-dessus; on agit de même une troisième, puis une quatrième fois en ne s'arrêtant que lorsque les dernières eaux de lavage ne contiennent plus aucune trace de substances étrangères. Le sel ainsi lavé est alors retiré de l'allonge et essoré suivant les moyens habituels.

C'est le sel ainsi chimiquement purifié que j'ai fait cristalliser suivant le procédé de M. Lescœur; c'était là, d'ailleurs, un excès de précaution, car diverses séries de déterminations calorimétriques (en particulier celle de la chaleur spécifique) faites les unes avec le sel obtenu par le procédé de M. Lescœur, les autres avec le sel obtenu par le procédé que je viens de décrire, ont donné des résultats identiques.

Par contre, il y avait réelle importance à s'assurer si, en lavant le sel, je l'avais débarrassé aussi des hydrates accidentels qui auraient pu l'accompagner. Je dirai en peu de mots que les eaux de lavage du sel étaient évaporées au bain-marie jusqu'à ce que la cristallisation eût commencé; puis les cristaux ainsi obtenus étaient purifiés par le procédé ci-dessus décrit en utilisant à propos les eaux pures provenant d'un précédent lavage, ainsi que cela se pratique dans le raffinage du salpêtre.

Digitized by Google

En purifiant le sel par le procédé de cristallisation directe, j'ai pu constater, toutes choses égales d'ailleurs, que les eaux mères étaient infiniment moins chargées de substances étrangères que les eaux de lavage obtenues par mon procédé, preuve manifeste que les lavages successifs purifient mieux le sel que les cristallisations même répétées. Enfin, le procédé par lavage est d'un plus grand rendement et surtout plus expéditif.

Il restait à examiner si l'hydrate normal une fois obtenu pouvait garder indéfiniment une composition constante.

La force élastique *moyenne* de la vapeur d'eau atmosphérique étant, aux températures ordinaires, supérieure à la tension de dissociation de l'hydrate normal et inférieure à la tension maximum de la solution concentrée, l'hydrate normal n'est, en général, ni efflorescent, ni déliquescent. En raison de ce fait, l'hydrate normal ne semblait pas demander de précautions particulières pour sa conservation. Mais l'opération ayant été faite à Lille, sous un climat très humide, j'ai dû conserver, pour le contrôle de mes expériences, un échantillon d'hydrate sous une cloche contenant de l'acide sulfurique de composition $SO^4H^2 + 7H^2O$. Celui-ci émet assez de vapeur d'eau pour que les cristaux ne s'effleurissent pas et trop peu pour que le sel prenne de l'eau surnuméraire. Ce moyen de conservation est celui qui est indiqué et suivi par M. Lescœur (1) pour conserver intact l'acide oxalique employé comme point de départ de l'alcalimétrie.

Pour me rendre compte de l'influence de l'état hygrométrique sur cet hydrate, j'avais mis une partie du sel dans plusieurs flacons secs et bien fermés, placés eux-mêmes dans différents bocaux et que de temps à autre je transvasais dans d'autres flacons. On sait que la teneur normale en eau de l'hydrate est 39,70 p. 100; les flacons qui n'étaient jamais débouchés par les temps humides gardaient invariablement cette

(1) Lescœur, *Sur la dissociation de l'acide oxalique hydraté* (*Annales de chimie et de physique*, 6e série, 1887, t. XI, p. 432).

Digitized by Google

teneur, tandis que les autres en prenaient une supérieure à 39,70 et qui a atteint jusqu'à 39,88. Une seule fois j'ai trouvé 39,65.

Je ne procédais jamais par les temps humides aux manipulations qui nécessitaient une exposition plus ou moins prolongée du sel à l'air libre; car l'hydrate aurait pu devenir déliquescent. Il le devint même un jour au point de se liquéfier entièrement, mais il sera plus à propos de revenir au Chapitre II sur cette circonstance non mentionnée jusqu'ici.

2. *Sel anhydre.*

L'acétate de sodium s'obtient facilement à l'état anhydre, soit en exposant l'acétate hydraté dans le vide à la température ordinaire, soit en le déshydratant par la chaleur, ce qui exige qu'on le dessèche à une température notablement inférieure ou supérieure à celle où il est complètement liquide (75 à 78°). En effet, en plaçant divers échantillons de sel, un à 200°, un second à 50° et un troisième à 100°, et dosant l'eau éliminée après trois heures d'exposition à ces températures, j'ai trouvé que les deux premiers avaient perdu 39,70 p. 100 d'eau, c'est-à-dire toute l'eau d'hydratation, tandis que le troisième en retenait encore 6,5 p. 100.

Habituellement, je desséchais le sel à 50° et le portais ensuite à 250° pour l'avoir exempt de tout germe d'acétate normal. Je me suis assuré de cette façon que les déterminations calorimétriques faites en partant du sel simplement desséché à 50° ne différaient en aucune manière de celles qui sont faites avec le sel amené jusqu'à sa fusion ignée.

Digitized by Google

CHAPITRE Ier

Chaleur de dissolution.

1° *Dissolution du sel hydraté.*

Dans ses recherches calorimétriques sur les sels et leurs dissolutions aqueuses, Person (1) s'est préoccupé en particulier des variations que subit la chaleur de dissolution suivant la température et le degré de concentration. Il a réussi à mettre assez nettement en lumière l'influence de la température, mais quant à celle de la concentration, il s'est malheureusement borné à constater l'existence d'une chaleur de dilution et à en déterminer le signe. Il ne pouvait en être autrement, car le calorimètre spécial employé par Person (2) permettait à la vérité de mesurer l'influence de température, mais non celle de la concentration dont la valeur très petite exigeait à elle seule un dispositif tout particulier. Voici d'ailleurs comment Person opérait:

Dans une même quantité d'eau, il dissolvait des poids croissants de sel; la température initiale du sel était quelconque, celle de l'eau, réglée sur celle du sel à quelques degrés près; au moyen d'une formule empirique, il ramenait ensuite à une même température les diverses mesures de la chaleur de dis-

(1) Person, *Recherches sur la chaleur latente de dissolution* (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, 1851, t. XXXIII, p. 448 et suiv.).

(2) Person, *Recherches sur la chaleur latente de fusion* (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, 1849, t. XXVII, p. 270).

Digitized by Google

solution faites pour un même sel. De plus, pendant toute la durée d'une expérience, il maintenait — mais en ayant recours à un aide — autour de son calorimètre une enceinte mobile dont le léger excès de température sur celle du calorimètre était tel que la perte de chaleur fût sensiblement nulle.

Je dissous également (1), dans une quantité constante d'eau, des poids variables de sel, mais pris tous à la même température, condition que mon comparateur spécial permet de réaliser d'une façon certaine. La température de mon enceinte calorimétrique, comme on l'a vu plus haut, est d'ailleurs réglée de façon à compenser sensiblement l'échauffement du calorimètre pendant la première moitié de l'expérience et son refroidissement pendant l'autre moitié. Par ce procédé de compensation on évite, tout aussi bien qu'en employant la méthode de Person, l'influence du refroidissement. De plus, la méthode de Person exige la connaissance de la chaleur spécifique du sel solide dont la mesure, on le verra au Chapitre III, est des plus difficiles et ne pouvait être faite, par les procédés dont se servait Person, qu'avec une précision assez problématique. La méthode que j'ai suivie me dispensait de cette mesure délicate, car le sel étant toujours pris à la même température, il me suffisait, en calculant la chaleur absorbée dans l'acte de la dissolution, de ramener l'eau calorimétrique à la température constante du sel; la connaissance de la chaleur spécifique de la dissolution saline finalement obtenue intervenait bien dans mes calculs, comme dans ceux de Person du reste, mais on peut mesurer aujourd'hui cette dernière quantité avec un très haut degré de précision à l'aide, soit des méthodes connues, soit de la nouvelle méthode que j'indiquerai au Chapitre V.

Ainsi qu'on le verra au tableau VI, la loi de variation de la chaleur de dissolution suivant la concentration se déduit immédiatement des résultats obtenus d'après le procédé

(1) Monnet, *Recherches calorimétriques sur les dissolutions salines* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1895, t. CXX, p. 500).

Digitized by Google

ci-dessus indiqué. Mais auparavant je vais donner la signification des notations employées ici.

Notations employées. — En général, je définis une dissolution saline aqueuse par le poids s du sel hydraté dissous dans 1 gramme d'eau libre, c'est-à-dire d'eau ajoutée au sel hydraté. J'aurai également soin de marquer les autres systèmes de définition ou notation employés par divers observateurs; la comparaison de mes résultats avec les leurs sera ainsi rendue plus facile.

Voici donc, pour ne plus y revenir, les symboles et signification des diverses grandeurs employées dans les tableaux suivants pour représenter la concentration d'une dissolution saline :

s, poids de sel hydraté dissous dans 1 gramme d'eau libre.
σ, poids de sel anhydre dissous dans 1 gramme d'eau totale.
e, poids de sel hydraté contenu dans 1 gramme de dissolution.
ε, poids de sel anhydre contenu dans 1 gramme de dissolution.
n, nombre de molécules d'eau ($H^2O = 18$) que contient la dissolution pour 1 molécule de sel anhydre ($C^2H^3NaO^2 = 82$).

Soient : Π, le poids réduit en eau du calorimètre;
P, le poids de l'eau contenue dans le calorimètre;
p, le poids du sel hydraté ajouté à l'eau calorimétrique;
T, la température (rapportée au thermomètre étalon) du sel au moment de son immersion dans l'eau calorimétrique;
t, la température initiale de l'eau calorimétrique;
θ, la température finale du mélange;
$D_{(h)}$, la chaleur *absorbée* (exprimée en petites calories) à la température T par la dissolution de 1 gramme de sel hydraté dans $\frac{1}{s}$ gramme d'eau libre (ou $\frac{p}{P}$ gramme d'eau libre);
γ, la chaleur spécifique du mélange fournie par la formule de M. Mathias. (Tableau XX.)
On aura

$$pD_{(h)} + (\Pi + P)(T - t) + [\Pi + (P + p)\gamma](\theta - T) = 0.$$

Digitized by Google

Cette formule a servi à calculer les valeurs de $D_{(A)}$ que renferme le tableau suivant :

TABLEAU VI

Chaleur de dissolution de l'hydrate normal

$C^2H^3NaO^4,3H^2O$ à 13°,4.

Nos D'ORDRE	s	σ	δ	ε	n	$D_{(A)}$
						cal.
I	0,041	0,0244	0,0395	0,0238	374,56	34,63
II	0,081	0,0474	0,0751	0,0453	192,56	34,93
III	0,121	0,0696	0,1079	0,0651	130,88	35,09
IV	0,161	0,0913	0,1387	0,0836	99,86	35,19
V	0,201	0,1122	0,1672	0,1008	81,18	35,27

Les résultats représentés au tableau I sont les moyennes d'une vingtaine de déterminations faites sur chaque concentration. D'une expérience à l'autre, la deuxième décimale de $D_{(A)}$ différait en général de 2 ou 3 unités, rarement de 4 unités; le plus grand écart observé n'affectait pas de plus d'une unité la première décimale.

Je dois toutefois faire observer que les résultats relatifs à la concentration II ont toujours présenté une concordance remarquable; ils s'accordent à 1 ou 2 centièmes près, même dans les séries qui donnaient, avec les autres concentrations, les plus grands écarts. Il semble donc établi par là que lorsque l'on veut déterminer une chaleur de dissolution avec le plus haut degré de certitude, il y a lieu de tenir compte surtout des proportions relatives des masses agissantes. Ainsi, dans ces expériences, la détermination qui se faisait le plus exactement était celle où je dissolvais 40 grammes de sel dans 500 grammes d'eau; tandis qu'habituellement on se contente de prendre 10 grammes de sel environ pour la même quantité d'eau.

Digitized by Google

Si j'ai insisté sur ce fait, c'est qu'il m'a été dans la suite d'un grand secours, en particulier pour fixer le poids de sel à prendre en vue d'obtenir la chaleur spécifique avec le plus de précision possible. On verra, en effet, au Chapitre III, que cette dernière détermination, fondée sur la mesure de la chaleur de dissolution, a donné des résultats très concordants, malgré les difficultés qu'elle présentait.

Les résultats du tableau VI sont représentés graphiquement par la figure 6; s désignant la concentration et $D_{(A)}$ la quantité

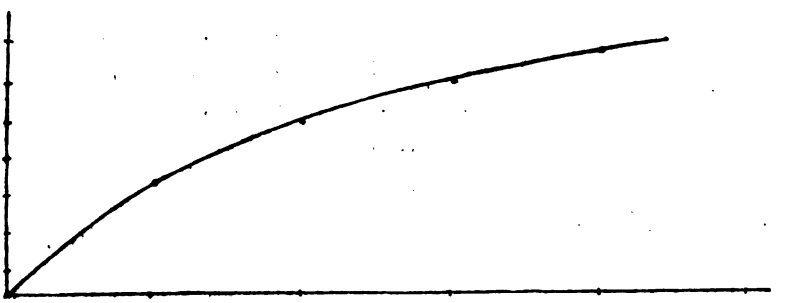


FIG. 6.

de chaleur absorbée, le point correspondant à l'expérience I a été pris comme origine des axes; l'on a posé :

$$x = s - 0{,}041 \text{ et } y = D_{(A)} - 34{,}63.$$

La courbe ainsi obtenue se traduit par la formule suivante :

$$(1) \qquad y = \frac{36x}{3{,}4 + 35x}$$

qui est celle d'une hyperbole équilatère dont les asymptotes sont parallèles aux axes.

Dans la figure 6, les abscisses ont été comptées sur la parallèle menée à l'axe des x par le point $y = 34{,}63$.

Chaque division de l'axe des ordonnées correspond à un accroissement de $0^{cal},10$; les divisions de l'axe des abscisses

Digitized by Google

correspondent aux concentrations 0,080; 0,120; 0,160; 0,200; 0,240.

Le tableau suivant montre l'accord qui existe entre les nombres expérimentalement trouvés et ceux qui sont déduits de la formule (1).

TABLEAU VII

Nos D'ORDRE	s	$D_{(A)}$ OBSERVÉ	$D_{(A)}$ CALCULÉ	DIFFÉRENCE	RAPPORT de la différence à la moyenne
I	0,041	34,63	34,63	0,000	0
II	0,081	34,93	34,93	0,000	0
III	0,121	35,09	35,094	+0,004	$\frac{1}{8773}$
IV	0,161	35,19	35,198	+0,008	$\frac{1}{4399}$
V	0,201	35,27	35,27	0,000	0

Bien qu'il n'entre pas dans le plan de mes expériences de mesurer l'influence de la température sur la chaleur de dissolution, j'indique néanmoins (tableau VIII) les résultats d'expériences faites à une température un peu différente de la précédente.

TABLEAU VIII

Chaleur de dissolution de l'hydrate normal.

$C^2H^2NaO^4$, $3H^2O$ à 15°,1.

Nos D'ORDRE	s	$D_{(A)}$
I	0,041	34,70
II	0,081	35,08
III	0,120	35,30
IV	0,161	35,44
V	0,200	35,54

Digitized by Google

Ce tableau donne la moyenne des résultats obtenus à la suite de dix déterminations pour chaque concentration.

La courbe 2 de la figure 7 représente graphiquement les résultats du tableau VIII.

Si on pose

$$x = s - 0{,}041 \text{ et } y = D_{(s)} - 34{,}70,$$

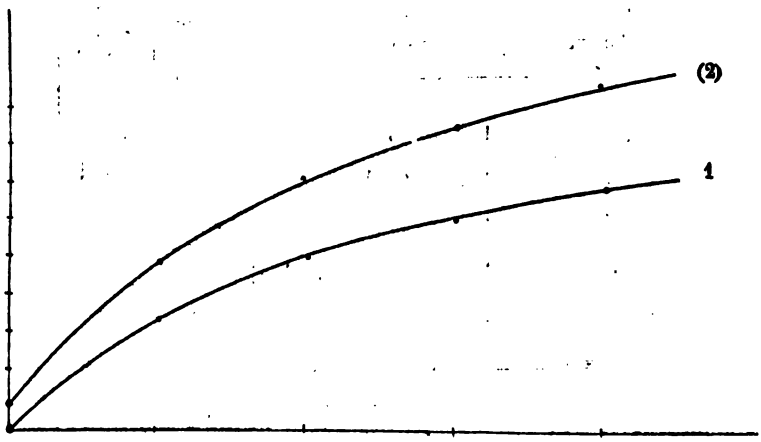


FIG. 7.

la courbe correspondant à 15°,1 est exprimée par la formule

$$(3) \qquad y = \frac{239{,}4\,x}{1{,}84 + 17\,x}.$$

Dans la figure 2, les abscisses ont été comptées sur la parallèle menée à l'axe des x par le point $y = 34{,}70$. Chaque division de l'axe des ordonnées correspond à un accroissement de $0^{eal}{,}10$; les divisions de l'axe des abscisses correspondent aux concentrations 0,080; 0,120; 0,160; 0,200; 0,240.

Le tableau suivant fait connaître les écarts entre les nombres trouvés et les nombres déduits de la formule (3).

Digitized by Google

TABLEAU IX

Nos D'ORDRE	s	$D_{(s)}$ OBSERVÉ	$D_{(s)}$ CALCULÉ	DIFFÉRENCE	RAPPORT de la différence à la moyenne
I	0,041	34,70	34,700	0,000	0
II	0,081	35,08	35,080	0,000	0
III	0,120	35,30	35,294	−0,006	$\frac{1}{5883}$
IV	0,161	35,44	35,4404	+0,0004	$\frac{1}{86600}$
V	0,200	35,54	35,538	−0,002	$\frac{1}{17769}$

A l'inspection de la figure 2, on reconnaît par la comparaison des résultats obtenus à 13°,4 et à 15°,1 qu'il y avait lieu, dans une même série d'expériences, de maintenir le sel à une même température rigoureusement constante, sans quoi l'influence de la concentration aurait été absolument masquée.

II. — *Dissolution du sel anhydre.*

Au lieu du sel hydraté, on peut également dissoudre dans l'eau le sel anhydre en proportions variables, puis étudier comme ci-dessus l'influence de la concentration sur la chaleur de dissolution. Ce contrôle, qui fait défaut dans les expériences de Person, est important, moins comme vérification des résultats déjà acquis que comme moyen d'éprouver la valeur de la méthode expérimentale précédemment suivie.

Cela posé, soient encore :

T, température que possède le sel au moment de son immersion dans l'eau calorimétrique ;

$D_{(s)}$, la chaleur *dégagée* à la température T par la dissolution de 1 gramme de sel anhydre dans $\frac{1}{s}$ gramme d'eau totale, c'est-à-dire d'eau calorimétrique.

Digitized by Google

Le tableau X donne le résumé des résultats obtenus (moyenne de cinq déterminations faites sur chaque concentration).

TABLEAU X

Chaleur de dissolution du sel anhydre.

$C^2H^3NaO^2$ à 13°,4

N°s D'ORDRE	s	σ	e	ε	n	$D_{(a)}$
						cal.
I	0,043	0,0256	0,0414	0,0250	356,18	48,27
II	0,085	0,0496	0,0784	0,0473	183,66	47,77
III	0,129	0,0739	0,1141	0,0688	123,29	47,49
IV	0,173	0,0975	0,1473	0,0888	92,39	47,32
V	0,219	0,1215	0,1797	0,1083	74,995	47,20

Les résultats du tableau X sont représentés graphiquement par la figure 8.

En prenant

$$x = s - 0{,}043 \quad \text{et} \quad y = D_{(a)} - 48{,}27,$$

on obtient une courbe dont la formule

$$(4) \qquad y = -\frac{19x}{1{,}165 + 11x}$$

est l'équation d'une hyperbole dont les asymptotes sont parallèles aux axes.

Dans la figure 8, les abscisses ont été comptées sur la parallèle menée à l'axe des x par le point $y = 47{,}10$. Chaque division de l'axe des ordonnées correspond à $0^{cal}{,}10$. Les divisions de l'axe des ordonnées correspondent à 0,080; 0,120; 0,160; 0,200.

Le tableau suivant montre l'accord des nombres expérimentalement trouvés avec ceux qui sont déduits de la formule (4).

Digitized by Google

TABLEAU XI

Nos D'ORDRE	s	$D_{(a)}$ OBSERVÉ	$D_{(a)}$ CALCULÉ	DIFFÉRENCE	RAPPORT de la différence à la moyenne
I	0,043	48,27	48,27	0,000	0
II	0,085	47,772	47,777	+0,005	$\frac{1}{9555}$
III	0,129	47,49	47,494	+0,004	$\frac{1}{11873}$
IV	0,173	47,32	47,316	−0,009	$\frac{1}{11829}$
V	0,219	47,198	47,189	−0,009	$\frac{1}{5244}$

Avant de terminer ce chapitre, je dois ajouter que les résultats consignés au tableau X sont ceux que m'a fournis l'acétate

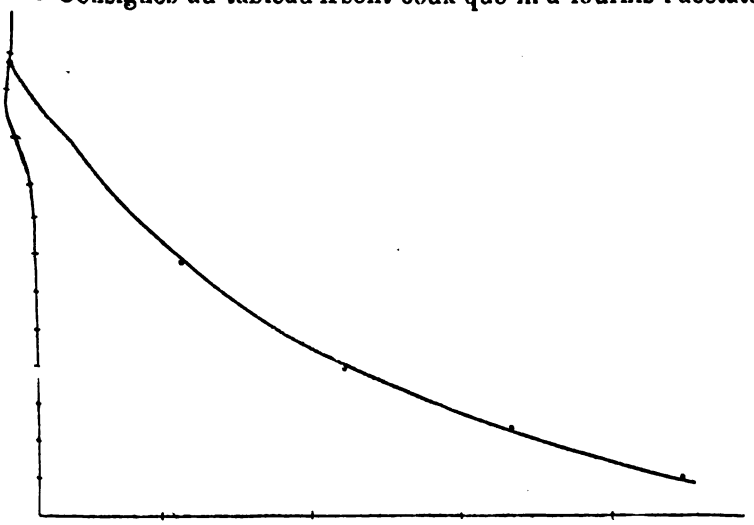


FIG. 8.

de sodium desséché à 50°. M. Berthelot (1) avait déjà fait observer que l'acétate de sodium desséché dans le vide froid et

(1) Berthelot, *Sur quelques valeurs et problèmes calorimétriques* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1873, t. LXXVII, p. 975).

Digitized by Google

l'acétate fondu ont la même chaleur de dissolution ; c'est aussi ce que j'ai constaté pour les divers acétates anhydres, quel que fût le mode de dessiccation employé, mais j'ai dû reprendre cette vérification avec le plus grand soin en raison d'un fait non encore observé, et dont il sera question au chapitre suivant.

Digitized by Google

CHAPITRE II

Chaleur d'hydratation.

1° *Vérification de l'identité des dissolutions du sel hydraté et du sel anhydre.*

Il n'est légitime de rapprocher la chaleur de dissolution du sel hydraté de celle du sel anhydre que sous réserve de contrôler que les dissolutions des deux sels ont des propriétés identiques lorsqu'elles ont la même composition.

Parmi les nombreux moyens de résoudre ce problème, la méthode calorimétrique m'a paru devoir être préférée. Elle consiste, comme l'on sait, à amener les deux dissolutions dont on veut prouver l'identité, à un état que l'on sait être le même pour toutes deux et à constater que les deux transformations mettent en jeu les mêmes quantités de chaleur.

Par exemple, les dissolutions de l'acétate de sodium hydraté et anhydre donnent, sous l'action de l'acide chlorhydrique, de l'acide acétique et du chlorure de sodium et sont ainsi ramenées à un état final identique.

Les poids de sel et d'eau qui devaient s'équivaloir dans les deux séries de déterminations ayant été préparés à l'avance, il ne restait plus qu'à en effectuer la dissolution au moment de l'expérience. Mais cette opération devait se faire aussi vite que possible — l'acétate de sodium ne présentait pas, à ce point de vue, de difficulté spéciale — et à une même température pour chaque couple de mesures. Cette dernière condition était réalisée en dissolvant le sel dans le vase calorimétrique préalablement placé au sein d'une masse d'eau courante; par ce

Digitized by Google

moyen très simple la dissolution, qu'elle dût absorber ou dégager de la chaleur, avait lieu à une température bien déterminée et très rapidement établie. Le vase, aussitôt essuyé, était replacé dans le banc calorimétrique; la température de la dissolution saline était prise une dernière fois; enfin l'on extrayait du comparateur un étui de verre renfermant, à une température connue, la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique qui était aussitôt versée dans le calorimètre. Par ce procédé, j'ai pu aller jusqu'au point où les dissolutions salines étaient saturées à la température ordinaire.

Au delà de ce degré de concentration, c'était l'acide chlorhydrique que je plaçais en premier lieu dans le vase calorimétrique; puis, cela fait, je dissolvais rapidement le sel à 100° et versais aussitôt après la dissolution bouillante ainsi obtenue dans le calorimètre. Voici le dispositif spécial à cette dernière opération :

A côté du banc calorimétrique se trouve une étuve à vapeur du genre de celle de Regnault, mais renfermant trois compartiments cylindriques, ayant pour axe l'axe de l'étuve. Le sel et l'eau sont introduits dans une ampoule de verre qui est ensuite scellée à la lampe; le mélange est alors fondu dans la vapeur d'eau bouillante, puis l'ampoule est mise pendant quelques instants dans l'un des trous de l'étuve, d'où on la retire pour la plonger rapidement dans le calorimètre où elle est enfin brisée.

Deux opérations semblables sont ainsi faites, l'une avec le sel hydraté, l'autre avec le sel anhydre. Le manchon de M. Pionchon, qui aurait retardé ces diverses manœuvres, avait été supprimé pour l'instant. L'unique soin dont il fallait se préoccuper était, d'ailleurs, que dans les deux cas les corps arrivassent au calorimètre dans des circonstances identiques. Or ces corps, effectuant dans l'air un même trajet d'une durée inférieure à une seconde, et renfermés dans des enveloppes de même substance, subissaient évidemment la même perte de chaleur pendant leur transport.

Le thermomètre, logé dans un des trous de l'étuve, ne

Digitized by Google

servait donc plus qu'à constater que l'étuve avait bien la même température au moment de la sortie des deux ampoules.

J'ai pu pousser ces opérations jusqu'à des dissolutions constituées, l'une de sel hydraté et fondu dans son eau de cristallisation et l'autre de sel anhydre liquéfié dans la quantité d'eau équivalente à son eau d'hydratation.

M. Berthelot (1) avait déjà montré l'identité des dissolutions étendues d'acétate de sodium, soit hydraté, soit anhydre, mais il restait à examiner si les dissolutions saturées (à la température ordinaire) et même les dissolutions sursaturées des sels simplement dissous dans leur eau de combinaison se comportaient de même. C'est ce que j'ai fait en suivant le procédé indiqué par ce savant.

Le tableau XII, où sont réunis les principaux résultats de mes expériences, renferme, non des moyennes, mais des nombres tels qu'ils ont été directement fournis dans une même série d'opérations. L'accord, que ce tableau présente entre les déterminations ayant porté, les unes sur les dissolutions de sel hydraté, les autres sur les dissolutions de sel anhydre, est assez parfait pour mettre hors de doute l'identité de ces deux dissolutions, si loin qu'on pousse leur degré de concentration.

Voici maintenant la signification des symboles spéciaux qui figurent au tableau XII :

t_m, température initiale du liquide calorimétrique : dissolution saline dans les cinq premières expériences; acide chlorhydrique dans les trois dernières expériences;

$\Delta\Theta$, variation de température observée sur le thermomètre calorimétrique après la réaction des deux masses mises en œuvre;

T_i, dans les cinq premières expériences, température de l'acide chlorhydrique au moment où on le verse sur la dissolution saline et dans les trois dernières, température qu'avait l'étuve Regnault au moment d'extraire les ampoules;

p, poids de la dissolution saline.

---

(1) Berthelot, *Sur quelques valeurs et problèmes calorimétriques* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1873, t. LXXVII, p. 975).

Digitized by Google

La 7e colonne représente le volume de l'acide chlorhydrique étendu qui a réagi sur le poids p de dissolution.

La 8e colonne indique le poids de l'acide réel (HCl gaz) contenu dans 1 litre de l'acide employé; ce poids correspondait, bien entendu, à un déplacement complet de l'acide acétique par l'acide chlorhydrique.

TABLEAU XII

1	2	3	4	5	6	7	8
Nos des expériences	t_m	T_t	p	s	QUANTITÉ de HCl étendu employée.	POIDS DE HCl que contient 1 litre de l'acide	$\Delta\Theta$
					cc.	gr.	°
1. — Dissolutions d'acétate de sodium hydraté.							
I	13,340	13,184	306,030	0,03377	200	14,984	0,102
II	13,380	13,220	312,004	0,06816	200	29,968	0,226
III	13,400	13,206	318,057	0,10395	200	44,952	0,3925
IV	13,400	13,172	324,111	0,14074	200	59,936	0,6097
V	13,400	13,184	330,125	0,17834	200	74,920	0,868
VI	13,760	13,827	200,000	1,00000	300	90,650	2,4045
VII	13,200	99,800	41,000	40,00000	500	27,195	6,950
VIII	14,440	99,800	50,000	∞	500	27,195	9,4625
2. — Dissolution d'acétate de sodium anhydre.							
I	13,338	13,187	306,030	0,03377	200	14,984	0,107
II	13,377	13,225	312,004	0,06816	200	29,968	0,226
III	13,400	13,207	318,057	0,10395	200	44,952	0,3955
IV	13,400	13,178	324,111	0,14074	200	59,936	0,6097
V	13,400	13,181	330,125	0,17834	200	74,920	0,866
VI	13,763	13,824	200,000	1,00000	300	90,650	2,405
VII	13,198	99,800	41,000	40,00000	500	27,195	6,960
VIII	14,436	99,800	50,000	∞	500	27,195	9,468

2. *Chaleur d'hydratation.*

L'identité des dissolutions de l'acétate de sodium hydraté avec les dissolutions de l'acétate anhydre étant établie, la

Digitized by Google

chaleur d'hydratation du sel anhydre est immédiatement donnée par la relation suivante qui découle du principe de la conservation de l'énergie (1) :

$$\lambda(T) = D_{(a)}(T, \sigma) + \frac{136}{82} D_{(b)}(T, s)$$

relation dans laquelle

$\lambda(T)$ est la chaleur *dégagée* à la température T par l'hydratation de 1 gramme de sel anhydre;

$D_{(a)}(T, \sigma)$ est la chaleur *dégagée* à la température T par la dissolution de 1 gramme de sel anhydre dans $\frac{1}{\sigma}$ gramme d'eau totale;

$D_{(b)}(T, s)$ est la chaleur *absorbée* à la température T par

---

(1) Voici la démonstration de cette formule :

L'acide acétique anhydre a pour formule $C^2H^3NaO^2$ et pour poids moléculaire 82.

L'hydrate normal a pour formule $C^2H^3NaO^2, 3H^2O$ et pour poids moléculaire 136; la quantité d'eau qu'il renferme a pour poids moléculaire 54.

1re SÉRIE D'OPÉRATIONS. — On combine $\frac{82}{136}$ gr. de sel anhydre avec $\frac{54}{136}$ gr. d'eau, à la température constante T, sous la pression constante de l'atmosphère. Il se forme 1 gramme d'hydrate normal et une quantité de chaleur $\frac{82}{136}\lambda(T)$ est *dégagée*.

A la température constante T, sous la pression constante de l'atmosphère, on dissout l'hydrate normal formé dans $\frac{1}{s}$ gr. d'eau libre; une quantité de chaleur $D_{(b)}(T, s)$ est *absorbée*.

La quantité totale de chaleur *dégagée* est

$$\text{(I)} \qquad \frac{82}{136}\lambda(T) - D_{(b)}(T, s).$$

2e SÉRIE D'OPÉRATIONS. — On dissout $\frac{82}{136}$ gr. de sel anhydre dans $\left(\frac{54}{136} + \frac{1}{3}\right)$ gr d'eau libre, ou, ce qui revient au même, dans $\frac{82}{136} \times \frac{1}{\sigma}$ gr. d'eau libre, à la température constante T, sous la pression constante de l'atmosphère. La quantité de chaleur *dégagée* est

$$\text{(II)} \qquad \frac{82}{136} D_{(a)}(T, \sigma).$$

Les deux séries d'opérations font passer le système du même état initial au même état final sous une pression invariable. D'après le principe de la conservation de l'énergie, elles dégagent la même quantité de chaleur. On a donc

$$\lambda(T) = D_{(a)}(T, \sigma) + \frac{136}{82} D_{(b)}(T, s).$$

Digitized by Google

la dissolution de 1 gramme de sel hydraté dans $\frac{1}{s}$ gramme d'eau libre.

Le tableau suivant, qui contient les valeurs respectives de $D_{(h)}$ et de $D_{(a)}$ pour une même température T et une même concentration s, fait connaître la valeur de λ, qui, on le voit, est constante dans la limite des erreurs d'expérience.

Cette constance du nombre trouvé pour λ est une vérification de l'exactitude des mesures de $D_{(a)}$ et de $D_{(h)}$.

TABLEAU XIII

Chaleur d'hydratation à 13°4.

Nos D'ORDRE	s	$D_{(h)}$	$\frac{136}{82} D_{(h)}$	$D_{(a)}$	λ
I	0,04315	34,65227	57,4683	48,267	105,73530
II	0,08506	34,95095	57,96585	47,772	105,73785
III	0,12885	35,11845	58,2478	47,4869	105,73470
IV	0,17281	35,22216	58,41365	47,32275	105,73640
V	0,21901	35,29543	58,5380	47,198	105,736

MOYENNE..... $\lambda = 105^{cal},73605.$

3. *Particularités que présente l'hydratation de l'acétate de sodium.*

Quels qu'aient été le mode et la date de préparation de l'acétate hydraté ou le procédé suivi pour la déshydratation de l'acétate anhydre, si étendues ou si concentrées que soient leurs dissolutions, on trouve toujours par les mesures thermiques qu'il y a identité entre deux états correspondants des dissolutions du sel hydraté et du sel anhydre.

M. Lescœur (1) tire aussi la même conclusion des résultats

(1) Lescœur, *Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues*, 4e mémoire (*Annales de chimie et de physique*, 6e serie, 1890, t. XXI, p. 563).

Digitized by Google

de l'examen des tensions de dissociation des divers acétates solides et de leurs dissolutions.

Il résulte donc de ces faits qu'il n'y a isomérie ni entre les sels solides, ni entre les dissolutions des diverses variétés d'acétate de sodium. Ce point était important à bien établir à cause de certaines particularités observées, en 1860, par M. Reischauer (1), touchant l'hydratation de l'acétate de sodium, particularités qu'il expliquait en admettant deux états isomériques de l'acétate anhydre. En effet, M. Reischauer a fait la remarque que l'acétate fondu et celui qui a été simplement desséché dans le vide à la température ordinaire se comportent différemment vis-à-vis de l'humidité atmosphérique. Le premier est déliquescent et peut absorber jusqu'à 7 molécules d'eau dans une atmosphère moyennement saturée d'humidité; il se transforme alors en un liquide saturé, assez mobile, dans lequel des fragments d'acétate de sodium fondu, ou desséché à 100°, ne provoquent pas de cristallisation, tandis que la moindre parcelle d'acétate cristallisé ou desséché la détermine immédiatement. Après la cristallisation, cette solution perd l'excès d'eau qu'elle avait absorbé en plus des 3 molécules.

Le second sel, l'acétate simplement desséché non fondu, reprend seulement, sans changer beaucoup d'aspect, les trois molécules d'eau qu'il a perdues et ne donne pas de solution saturée comme le précédent.

Après avoir constaté que les chaleurs de dissolution de ces deux états différents de l'acétate de sodium étaient identiques, M. Berthelot (2) ajoute : « Les expériences intéressantes de M. Reischauer s'expliquent, je crois, autrement (que par l'isomérie). La déshydratation de l'acétate de soude dans le vide est assez lente et il suffit de la moindre trace d'acétate hydraté,

---

(1) Reischauer, *Sur la déliquescence de l'acétate de soude anhydre et sur les solutions sursaturées* (*Annales de chimie et de pharmacie*, 1860, t. CXV, p. 116).

(2) Berthelot, *Sur quelques valeurs et problèmes calorimétriques* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1873, t. LXXVII, p. 975).

Digitized by Google

demeure emprisonné dans la masse, pour expliquer l'impossibilité de former avec celle-ci une liqueur sursaturée. Il n'en reste pas moins probable que la solution sursaturée renferme principalement un acétate anhydre. Comme on passe de cette solution concentrée d'une manière continue et sans phénomènes thermiques bien particuliers aux solutions étendues, comme, d'ailleurs, l'addition d'une trace d'acétate de soude hydraté en cristaux à une solution sursaturée, mais étendue d'eau, jusqu'au degré où elle ne dépose rien par le contact des cristaux, ne donne lieu à aucun effet thermique spécial, il me paraît vraisemblable que les solutions étendues renferment encore le même acétate de soude anhydre, mélangé avec une certaine proportion (probablement croissante avec la quantité d'eau) d'acétate hydraté. Ce serait la production subite de cet hydrate solide, sous la forme cristallisée, dans toute la masse d'une solution concentrée, qui déterminerait le terme de la sursaturation, comme il arrive pour le sulfate de soude et tant d'autres sels. »

S'il y a réellement identité entre l'acétate fondu et l'acétate ·mplement desséché et non fondu, l'hydratation de ces deux ·tates doit être accompagnée des mêmes phénomènes, en ·iculier celui de la déliquescence doit leur être commun. C'est en effet ce qui a lieu.

En abandonnant pendant des années, dans un verre à pied, de l'acétate non fondu, ce sel, même si on le remue de temps en temps, de façon à en mettre toutes les parcelles au contact de l'air humide, reprend seulement — M. Reischauer l'a constaté — les trois molécules d'eau qu'il a perdues, mais ne se liquéfie pas. Toutefois, au lieu de tasser ainsi dans un verre la poudre saline, semons-la sur une grande surface : la liquéfaction se produira alors à l'air humide, tout comme pour l'acétate fondu.

Ainsi, quel que soit le mode de déshydratation, le sel anhydre se liquéfie dans l'air humide en prenant les trois molécules d'eau perdues; donc l'hydrate normal doit pouvoir aussi se

Digitized by Google

liquéfier dans les mêmes circonstances, autrement le fait nouveau, que je viens d'énoncer plus haut, resterait inexplicable. Cette conclusion est également justifiée par l'expérience. En effet, l'hydrate normal entassé dans un vase demeure intact à l'air humide, comme l'acétate desséché non fondu; au contraire, dès que les cristaux de ce même sel sont étalés de façon à ne plus se toucher, on les voit entrer en déliquescence dans les mêmes circonstances que le sel fondu.

Ce dernier fait, également nouveau, se produisait fréquemment dans mon laboratoire, sous le climat humide de Lille. Les jours où je ne le constatais pas étaient même l'exception; c'étaient, d'ailleurs, aussi les seuls où je me livrais aux opérations qui exigeaient le maniement du sel à l'air libre.

Ainsi disparaissaient les doutes qu'auraient pu faire naître, sur l'identité des corps mis en présence dans mes expériences, les anomalies observées par M. Reischauer. Du même coup, s'évanouit l'objection capitale que toute incertitude, touchant cette identité, aurait soulevée contre les résultats exposés dans la deuxième partie de ce travail.

Digitized by Google

CHAPITRE III

Chaleur spécifique du sel.

1. *Sel hydraté.*

La plupart des déterminations des chaleurs spécifiques des sels ont été faites par Regnault et Kopp, quelques-unes par Pape et Person, enfin l'une, celle de l'hydrate de chloral solide, par M. Berthelot. Les procédés suivis par ces divers expérimentateurs sont tous fondés sur la méthode des mélanges et s'écartent peu de ceux qu'a décrits Regnault; exceptons, toutefois, M. Berthelot dont le procédé, tout indirect qu'il est, n'en paraît pas moins être encore aujourd'hui le meilleur de tous.

L'un des moyens indiqués par Regnault consiste à introduire le corps dans une petite boîte en laiton, aussi mince que possible, bien close et étanche, que l'on place ensuite dans une étuve ou dans un appareil réfrigérant, selon que l'on veut opérer dans le calorimètre par refroidissement ou par échauffement du corps.

Regnault (1) fait lui-même la critique de ce procédé qu'il n'employait qu'à la dernière extrémité. Ainsi, d'après ce savant, lorsque l'on opère sur une substance conduisant mal la chaleur, le thermomètre calorimétrique demande un temps assez long avant d'arriver au maximum : il l'atteint avant que la

(1) Regnault, *Recherches sur la chaleur spécifique des corps* (*Annales de chimie et de physique*, 1840, t. LXXIII, p. 26).

Digitized by Google

substance soit descendue ou remontée à la température de l'eau ambiante; enfin, il se maintient à ce maximum même pendant plusieurs minutes. Dès lors, certaines causes d'erreur, insensibles dans la manière ordinaire d'opérer, cessent d'être négligeables, et le calcul tout entier de la chaleur spécifique devient d'une complication qui affecte d'une façon grave la certitude des résultats.

En vue de corriger le défaut du procédé de Regnault, Person cherchait à annuler presque complètement la chaleur perdue ou reçue par le calorimètre pendant toute la durée de l'expérience, fût-elle même de deux heures. L'amélioration était considérable, mais la cause fondamentale d'inexactitude, je veux dire le manque de conductibilité de la substance, n'en subsistait pas moins.

Comme second moyen, Regnault remplaçait l'eau calorimétrique par l'essence de térébenthine. L'équilibre de température s'établissait promptement à cause de la grande fluidité du liquide; puis, la chaleur spécifique de l'essence n'étant que les $\frac{43}{100}$ de celle de l'eau, l'élévation de température produite par la même quantité de matière était presque deux fois et demie plus forte sur l'essence que sur un même poids d'eau; mais à cause même de cette particularité, l'essence se refroidissait beaucoup plus que l'eau par rayonnement dans l'air. L'emploi de l'essence eût été plus avantageux si le corps, au lieu d'être laissé en contact avec l'air ambiant pendant la durée de sa chute, avait été défendu par une ampoule de verre, destinée à être brisée ensuite dans le calorimètre.

En modifiant la méthode des mélanges, Kopp[1] a augmenté la facilité des expériences plus que leur précision. Il renfermait le corps dans un tube de verre mince au sein d'un liquide de chaleur spécifique connue; ce tube, préalablement chauffé dans

---

(1) Kopp, *Sur les chaleurs spécifiques* (*Poggendorff's Annalen*, 1848, LXXV, p. 98).

Digitized by Google

un bain de mercure à une température connue, était rapidement transporté dans un petit calorimètre dont il échauffait l'eau jusqu'à une température maximum que l'on déterminait avec précision; toutefois, Kopp ne tenait aucun compte du rayonnement du calorimètre.

Pape(1), à l'exemple de Regnault, employait comme liquide calorimétrique l'essence de térébenthine, il s'était seulement appliqué à faire, sous de très petites dimensions, une étuve à vapeur d'eau analogue à celle de Regnault.

Dans sa détermination de la chaleur spécifique de l'hydrate de chloral solide, M. Berthelot (2), au lieu de suivre l'un des moyens ci-dessus indiqués, préfère immerger directement la substance et la dissoudre du même coup dans l'eau du calorimètre, après l'avoir échauffée comme toujours à une température déterminée; il fait ensuite une autre expérience avec le même poids du même corps pris à la température ordinaire et mis en présence de la même quantité d'eau dans le calorimètre. La seconde expérience fournit la chaleur de dissolution du corps; en retranchant celle-ci de la chaleur fournie par la première expérience, on obtient la chaleur correspondant au refroidissement du corps dans le calorimètre et par suite sa chaleur spécifique.

Cette dernière méthode affranchit l'expérience du défaut de conductibilité des substances salines et, de plus, les déterminations ainsi faites étant presque instantanées, la correction du refroidissement est réduite à sa valeur minima. Un tel procédé exige bien la connaissance de la chaleur de dissolution du corps étudié, mais, comme on l'a vu au chapitre Ier, cette chaleur peut être déterminée avec une extrême exactitude si l'on a soin de construire, ainsi que je l'ai fait, la courbe des

(1) Pape, *Sur les chaleurs spécifiques* (*Poggendorff's Annalen*, 1863, Bd. CXX, p. 397).

(2) Berthelot, *Recherches thermiques sur le chloral et son hydrate* (*Annales de chimie et de physique*, 5e série, 1877, t. XII, p. 536).

Digitized by Google

chaleurs de dissolution du corps entre des limites convenables.

Ce nouveau procédé, comme celui de Regnault, laisse l'expérimentateur libre d'opérer par échauffement ou par refroidissement; chacun de ces deux modes a d'ailleurs ses avantages et ses inconvénients.

La méthode d'échauffement supprime dès le début tout tâtonnement dans le choix de la basse température initiale à donner au corps, car il suffit de le maintenir dans un mélange réfrigérant de température bien déterminée, puis de le projeter dans l'eau du calorimètre.

Person (1) ne faisait jamais autrement. Toutefois, en opérant ainsi on augmente la grandeur de la correction du refroidissement, puisque l'échauffement du sel dans l'eau calorimétrique et sa dissolution ont alors sur le thermomètre une action simultanée et de même sens. Dans une mesure exigeant une grande précision, il était nécessaire d'éviter cette cause d'erreur; mais plus grave assurément eût été celle qu'entraîne le dépôt de rosée sur le corps froid pendant sa traversée dans l'air: je ne pouvais en effet songer à la correction empirique du point de rosée, la seule qu'ait pratiquée Person (2).

Ces deux objections m'ont déterminé à suivre un procédé qui consiste à chercher par tâtonnement la température suffisamment élevée à laquelle le sel pouvait être amené sans subir aucune altération.

A cet effet une ampoule de verre, de 40 à 45 centimètres cubes environ de capacité, est en totalité remplie par le sel à étudier, puis scellée à la lampe, et placée dans l'étuve de M. Marchis dont la température est ensuite réglée comme l'on veut, ainsi qu'on l'a vu dans la première partie de ce travail.

L'acétate de sodium fondant vers 75° à 78°, je ne l'ai pas

---

(1) Person, *Recherches sur la chaleur latente de fusion* (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, 1849, t. XXVII, p. 253.)

(2) Person, *Recherches sur la chaleur latente de fusion* (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, 1847, t. XXI, p. 306).

Digitized by Google

porté au delà de 50°. Des déterminations ont été faites les unes après douze heures d'exposition du sel à cette température, les autres après une semaine. D'autres déterminations ont été faites après des séjours de l'ampoule à des températures plus basses telles que 40°, et même, une fois 35°. Enfin, pour savoir si l'hydrate pouvait se dissocier d'une manière appréciable, plusieurs ampoules n'avaient été remplies qu'à moitié de sel. Les chaleurs spécifiques déterminées dans toutes ces circonstances ne différaient souvent entre elles que de 0,0003 à 0,0004; rarement l'écart atteignait 0,001. Je dois même dire que de toutes les déterminations que j'ai faites dans ce travail, les plus concordantes ont été celles qui sont relatives à la chaleur spécifique du sel hydraté.

J'extrais du registre de mes expériences les cinq déterminations suivantes, en les rangeant dans l'ordre même où elles ont été faites.

Chaleur spécifique de l'hydrate normal.

I	0,42431
II	0,42473
III	0,42290
IV	0,42334
V	0,42350
Moyenne	0,42356

La quantité d'hydrate qui se dissocie quand on l'échauffe dans une ampoule close est négligeable. En effet, la tension de dissociation de cet hydrate étant, suivant M. Lescœur (1), de $35^{mm},3$ à 50°, le poids de sel qui serait décomposé à cette température dans une ampoule close de 50 centimètres cubes, en admettant que toute la masse du sel fût réduite seulement à un point, ne s'élèverait pas à plus de $0^{gr}004$, c'est-à-dire à 0,001

(1) Lescœur, *Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues*, 4e mémoire (*Annales de chimie et de physique*, 6e série, 1890, t. XXI, p. 563).

Digitized by Google

de la quantité de sel employée, puisqu'on opérait sur 40 grammes. Le poids de sel décomposé était même en réalité beaucoup plus petit, car le sel remplissait l'ampoule.

2. *Sel anhydre.*

La détermination de la chaleur spécifique du sel anhydre a été effectuée exactement comme celle du sel hydraté, c'est-à-dire en dissolvant immédiatement dans l'eau le sel échauffé à 50° et retranchant ensuite de la chaleur ainsi mesurée la chaleur de dissolution du sel prise à la température ordinaire.

Le sel anhydre s'obtient plus facilement que le sel hydraté à un état bien défini; il ne s'altère pas comme l'hydrate sous l'influence de la chaleur; enfin l'ampoule qui le contient n'a pas besoin d'être close puisque l'enceinte où elle est échauffée est nécessairement exempte d'humidité. Pour toutes ces raisons la détermination de la chaleur spécifique du sel anhydre n'offre aucune difficulté: c'est pourquoi les nombreuses déterminations de chaleurs spécifiques des sels ont porté jusqu'à ce jour presque exclusivement sur les composés anhydres.

Voici trois déterminations extraites du registre de mes expériences; elles ont été faites dans l'ordre même où je les indique:

Chaleur spécifique du sel anhydre.

I.....	0,3006
II.....	0,3007
III.....	0,3001
Moyenne.....	0,30046

Les quelques observations que l'on possède sur les chaleurs spécifiques des sels hydratés vérifient avec assez d'exactitude la loi de Person: *la chaleur spécifique moléculaire d'un hydrate est sensiblement la somme de celles du corps anhydre et de l'eau solide.*

Digitized by Google

On a ici :

Chaleur spécifique moléculaire de l'acétate anhydre.....	24,638
Chaleur spécifique moléculaire de l'eau solide.	27,216
Chaleur spécifique moléculaire de l'hydrate (calculée).....	51,854

La chaleur spécifique moléculaire observée de l'hydrate étant 57,604, la loi de Person se trouve encore vérifiée dans notre cas particulier, avec le degré d'approximation habituel.

Digitized by Google

CHAPITRE IV

Chaleur de dilution.

Les chaleurs de dilution ont été étudiées par un grand nombre d'observateurs, savoir: Abria, Berthelot, Favre et Silbermann, Hess, Graham, Person, Pfaundler, Rudberg et Thomsen. Mais tandis que l'étude des dilutions des solutions des principaux acides minéraux ainsi que celle des dilutions des solutions de potasse, soude et ammoniaque, a été faite dans des limites assez étendues, l'étude des dilutions des solutions salines proprement dites n'a pour ainsi dire pas encore été ébauchée. Ainsi, M. Thomsen (1) nous donne bien plusieurs tableaux où sont indiquées les chaleurs de dilution des sels, tels que les chlorures, azotates, sulfates et acétates de potassium, de sodium, d'ammoniaque, etc..., mais la solution primitive qu'il dilue successivement est déjà tellement étendue, le phénomène thermique observé tellement petit, que le renseignement ainsi obtenu ne peut être utilisé que dans des cas tout à fait spéciaux. Par contre, les observations faites avec les acides et les bases ont été poussées assez loin pour que les résultats obtenus aient pu être formulés en loi.

L'étude de la dilution consiste à prendre la solution la plus concentrée possible du corps considéré et à la diluer successivement jusqu'à ce qu'elle ne renferme pour ainsi dire plus que de l'eau. Les solutions de très forte concentration qui

(1) Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen*, 1882, p. 36 et suiv.

Digitized by Google

se maintiennent d'elles-mêmes liquides à la température ordinaire, sont précisément celles des acides minéraux communs et des alcalis; aussi leur étude n'offrait pas de difficulté spéciale. Il en est tout autrement quand il s'agit des sels, car l'eau ne pouvant les dissoudre qu'en faible proportion à la température ordinaire, il était nécessaire d'opérer avec les solutions les plus fortement sursaturées, soit même avec celles où le sel était fondu simplement dans son eau de cristallisation. Mais il fallait dès lors renoncer à suivre la méthode ancienne qui consistait à mettre dans le calorimètre la solution du corps considéré et l'eau dans un autre vase, ou réciproquement selon les cas; puis à mélanger les deux liquides dont on avait pris la température. Voici la méthode que j'ai suivie : Le mélange d'eau et de sel est introduit dans une ampoule qui est ensuite scellée à la lampe et mise au bain-marie jusqu'à ce que le sel soit entièrement fondu; en attendant, on l'agite fréquemment afin d'assurer la parfaite homogénéité de son contenu. Tant que son degré de concentration ne dépasse pas une certaine limite, la dissolution saline obtenue peut, en reprenant la température ordinaire, conserver presque indéfiniment l'état liquide, qu'elle n'aurait certes pas gardé si son contenu avait été laissé en contact avec l'air de la salle, nécessairement chargé de poussières cristallines. Il arrive cependant un moment où la concentration est assez forte pour qu'on ne puisse plus maintenir par les moyens ordinaires la sursaturation pendant un temps suffisant. Parmi les procédés que j'employais en pareil cas, le suivant m'a le plus souvent réussi. A l'aide d'un support particulier, l'ampoule encore chaude est fixée d'une façon inébranlable au centre du calorimètre sec qui est aussitôt hermétiquement fermé. Environ six heures après, quand on suppose l'ampoule en équilibre de température avec le milieu ambiant, on découvre avec précaution le calorimètre pour y introduire la quantité d'eau nécessaire à la dilution, en ayant soin, toutefois, de prendre également cette eau à la température ambiante et de la verser

Digitized by Google

directement sur l'ampoule; après quoi on referme le calorimètre et le lendemain seulement on procède à la détermination calorimétrique en brisant l'ampoule à l'aide du thermomètre même. Par ce moyen j'ai pu conserver deux ou trois jours à l'état liquide un mélange renfermant jusqu'à 50 grammes d'acétate de sodium pour 1 gramme d'eau. On se trouve fréquemment dans la nécessité de remettre au surlendemain une opération préparée la veille; parfois le sel s'est solidifié malgré les précautions prises; parfois aussi la solution n'a pas au moment de l'expérience la température voulue. C'est ce qui rend les mesures de dilution sinon pénibles, du moins fort longues à accomplir. Il importe en effet que les ampoules, au moment d'être brisées, aient bien toutes acquis la même température; on se l'expliquera aisément, en se rappelant les raisons exposées plus haut, qui m'ont amené à ne dissoudre que des masses de sel possédant toujours la même température.

Dans ces expériences, la température de l'ampoule est celle de l'eau calorimétrique au sein de laquelle elle est plongée. A cet effet, le volume de l'ampoule étant seulement de 16 centimètres cubes, le calorimètre contenait 600 grammes d'eau, condition éminemment favorable à assurer l'équilibre de température entre les deux masses. Avant de briser l'ampoule, je m'assurais que le refroidissement était nul; il en était, d'ailleurs, ainsi le plus souvent, à cause des dispositions spéciales de ma chambre calorimétrique. Par le fait même, se trouvait écartée la plus grande des difficultés que l'on rencontre dans les mesures relatives à la dilution, faites par les procédés habituels: savoir, celle d'évaluer exactement les températures initiales des masses agissantes; sans doute, on connaît exactement celle du liquide placé dans le calorimètre, mais non celle de la fiole où se trouve le second liquide; quand, par exemple, on mesure par ce procédé la chaleur que dégagent les dilutions successives de l'acide azotique, on n'a de résultats vraiment concordants que pour les dilutions qui

Digitized by Google

dégagent beaucoup de chaleur; ils sont fort discordants vers les dilutions extrêmes. Je préfère alors mettre le second liquide dans un des tubes de mon comparateur et si sa masse est par trop grande pour se mettre rapidement en équilibre de température avec lui, je l'agite également.

La température initiale de l'ampoule et celle de l'eau calorimétrique étant les mêmes, je n'avais pas à faire intervenir dans le calcul de la chaleur absorbée, pendant la dilution, la chaleur spécifique de la dissolution primitivement contenue dans l'ampoule. Bien plus, comme je ne diluais que 16 grammes de dissolution dans 600 grammes d'eau, je pouvais, étant donnée l'extrême dilution du liquide finalement obtenu, regarder sans erreur sensible sa chaleur spécifique comme égale à celle de l'eau; en tout cas, il aurait été facile de la mesurer directement par la méthode qui sera décrite au chapitre suivant.

La méthode suivie par M. Thomsen l'obligeait à faire intervenir dans ses calculs les chaleurs spécifiques des dissolutions initiale et finale. Il mettait d'abord dans le calorimètre la dissolution la plus concentrée dont il avait préalablement déterminé la chaleur spécifique, puis la diluait jusqu'à l'abaisser à une autre concentration dont déjà il avait aussi déterminé la chaleur spécifique. Toutefois, dans cette voie, M. Thomsen ne pouvait pas aller bien loin, car le procédé alors suivi pour la détermination de la chaleur spécifique d'une disolution saline ne pouvait s'appliquer qu'à une dissolution très étendue, ainsi qu'on le verra plus loin.

J'ai dit plus haut que la chaleur spécifique du liquide que j'obtenais finalement dans le calorimètre pouvait être, sans erreur sensible, regardée comme égale à celle de l'eau; ainsi, j'étais en droit de regarder les états finals de toutes mes déterminations comme identiques entre eux; d'ailleurs, en diluant à son tour dans l'eau la solution obtenue par la dilution de la dissolution la plus concentrée, on n'observait plus aucun phénomène thermique; la chaleur que je mesurais était sen-

Digitized by Google

siblement celle qu'aurait dégagée la dilution de la même solution dans une masse d'eau infinie.

En résumé, la marche que je suis pour étudier l'influence de la concentration, soit sur la chaleur de dissolution, soit sur la chaleur de dilution, est semblable dans les deux cas. D'une part, je dissous dans une petite quantité d'eau, toujours la même, des poids de sel croissants, tous pris à la même température; d'autre part, je dilue dans une quantité d'eau également toujours la même et très grande, un poids constant de dissolution saline de concentration croissante et de température également toujours identique.

Cela posé, soient :

P, le poids de l'eau contenue dans le calorimètre;

p, le poids de la dissolution contenue dans l'ampoule, qui peut être regardé comme infiniment petit par rapport à P;

t, la température de la dissolution au moment où on la dilue;

δ, la chaleur *dégagée* à la température t par la dilution de 1 gramme de dissolution dans une masse $\frac{P}{p}$ d'eau libre (ou eau calorimétrique); cette masse peut être regardée comme infinie.

Voici quelques-uns des principaux résultats obtenus :

Digitized by Google

TABLEAU XIV

Chaleur de dilution de 1 gr. des dissolutions d'acétate de sodium, à 15°,1 dans une masse d'eau infinie.

N°s D'ORDRE	s	σ	e	ϵ	n	δ
I	0,000	0,000	0,00000	0,0000	∞	0,0000
II	0,507	0,254	0,33695	0,2092	35,805	0,8829
III	1,896	0,640	0,64734	0,3903	14,230	4,4063
IV	2,945	0,818	0,74655	0,4502	11,131	7,388
V	4,949	1,0065	0,83192	0,5016	9,053	10,900
VI	5,976	1,068	0,85665	0,51655	8,529	11,885
VII	6,721	1,104	0,87048	0,5249	8,248	12,128
VIII	7,531	1,124	0,88278	0,5323	8,0065	13,0254
IX	8,168	1,160	0,89092	0,5372	7,850	13,4178
X	9,307	1,195	0,90298	0,5445	7,624	13,924
XI	10,163	1,217	0,91042	0,5490	7,487	14,5183
XII	10,941	1,234	0,91625	0,5525	7,381	14,6763
XIII	11,662	1,248	0,92102	0,5554	7,296	14,757
XIV	13,113	1,273	0,92914	0,5603	7,152	15,300
XV	17,311	1,325	0,94538	0,57005	6,873	15,8309
XVI	18,294	1,334	0,94817	0,5717	6,826	16,1099
XVII	19,604	1,345	0,95146	0,5737	6,771	16,4391
XVIII	21,334	1,358	9,95522	0,5760	6,708	16,483
XIX	23,980	1,374	0,95966	0,57885	6,630	16,8386
XX	24,346	1,376	0,96054	0,5792	6,625	17,203
XXI	26,000	1,3843	0,96296	0,58065	6,581	17,1391
XXII	30,903	1,404	0,96866	0,5841	6,489	17,6283
XXIII	40,881	1,430	0,97612	0,5886	6,370	18,1358
XXIV	∞	1,5185	1,00000	0,60294	6,000	19,72(*)

(*) Calculé.

Digitized by Google

Les résultats du tableau XIV sont représentés graphiquement par la figure 9, les concentrations s y sont portées en abscisses, l'on a pris pour ordonnées les chaleurs de dilution δ.

La courbe expérimentale (1), comme on le voit, est presque rectiligne, de la concentration $s = 0$ à la concentration $s = 5$ et monte rapidement; puis une courbure hyperbolique très

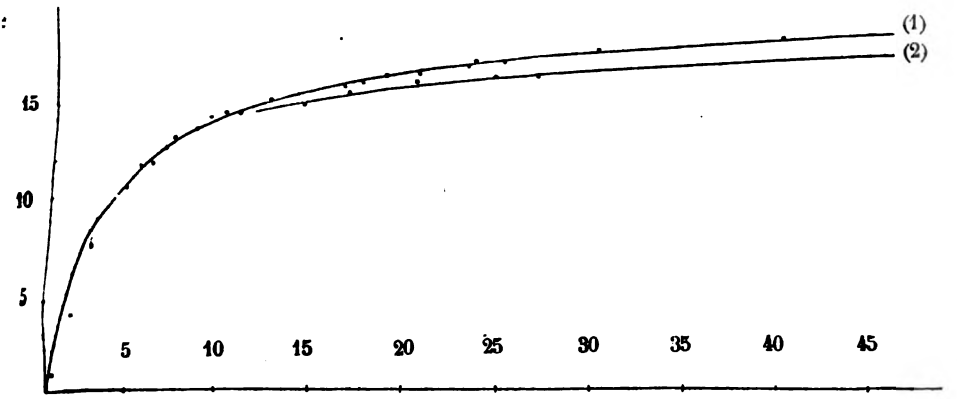


FIG. 9.

nette se prononce entre les concentrations 5 et 17,5; enfin, à partir de la concentration 17,5, la courbe tend à se confondre avec l'asymptote parallèle à l'axe des abscisses et dont l'ordonnée serait égale à 19,72.

La courbe ainsi obtenue se traduit par la formule

$$\delta = \frac{19{,}72\, s}{3{,}87 + s} \tag{5}$$

qui est l'équation d'une hyperbole équilatère dont les asymptotes sont parallèles aux axes.

Le tableau suivant montre, à partir de $s = 4{,}95$ en allant vers $s = \infty$, l'écart qu'il y a entre les nombres trouvés et ceux qui sont déduits de la formule (5).

---

(1) Monnet, *Recherches calorimétriques sur les dissolutions salines* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1895, t. CXX, p. 500).

Digitized by Google

Toutefois, entre $s = 0$ et $s = 4{,}95$, la formule donne des valeurs un peu plus fortes que les nombres observés; ces écarts ne sauraient cependant être attribués à des erreurs d'expérience ou à un défaut de sensibilité de la méthode. J'ai répété plusieurs fois avec le plus grand soin cette partie des déterminations et je me suis assuré ainsi que les premiers résultats observés étaient absolument exacts.

Digitized by Google

TABLEAU XV

N° D'ORDRE	s	δ OBSERVÉ	δ CALCULÉ	DIFFÉRENCE	RAPPORT DE LA DIFFÉRENCE A LA MOYENNE
V	4,949	10,900	11,066	+ 0,166	1 : 66
VI	5,976	11,885	11,969	+ 0,084	1 : 142
VII	6,721	12,128	12,514	+ 0,386	1 : 32
VIII	7,531	13,0254	13,026	+ 0,0006	1 : 21709
IX	8,168	13,4178	13,372	— 0,0458	1 : 293
X	9,307	13,924	13,928	+ 0,004	1 : 3482
XI	10,163	14,5183	14,281	— 0,2373	1 : 61
XII	10,941	14,6763	14,567	— 0,1093	1 : 115
XIII	11,662	14,757	14,806	+ 0,049	1 : 302
XIV	13,113	15,300	15,226	— 0,074	1 : 206
XV	17,311	15,8309	16,116	+ 0,2851	1 : 56
XVI	18,294	16,1099	16,276	+ 0,1661	1 : 98
XVII	19,604	16,4391	16,468	+ 0,0289	1 : 569
XVIII	21,334	16,483	16,692	+ 0,209	1 : 79
XIX	23,980	16,8386	16,979	+ 0,1404	1 : 120
XX	24,346	17,203	17,015	— 0,188	1 : 91
XXI	26,000	17,1391	17,165	+ 0,0259	1 : 662
XXII	30,903	17,6283	17,525	— 0,1033	1 : 170
XXIII	40,881	18,1358	18,015	— 0,1208	1 : 149
XXIV	∞		19,720		

Digitized by Google

A l'abscisse $s = \infty$, c'est-à-dire au cas d'une dissolution uniquement constituée par le sel fondu dans son eau de cristallisation, correspond, d'après la formule, le point

$$\delta = 19^{cal},72.$$

Je ne tire pour l'instant aucune conclusion de cette extrapolation, quoique l'allure de la courbe semble pleinement l'autoriser, mais on trouvera au chapitre V une confirmation très inattendue de cette valeur limite de δ.

Avant de finir le présent chapitre, je dois enregistrer le fait suivant :

Lorsque l'on agite les ampoules fortement concentrées, la dissolution se prend en masse cristalline, le sel, ainsi formé, n'est plus l'hydrate normal $C^2H^3NaO^2,3H^2O$, mais un hydrate secondaire $C^2H^3NaO^2,\frac{1}{2}H^2O$ dont M. Gernez (1) a montré l'existence et les propriétés. Si l'on fait naître le sel de Gernez dans le calorimètre même, la prise en masse a lieu sans phénomène thermique appréciable; vient-on alors à briser l'ampoule, la dissolution de ce système, que j'appellerai désormais le *système Gernez*, absorbe presque la même quantité de chaleur qu'une ampoule renfermant les mêmes poids d'hydrate normal et d'eau.

La chaleur absorbée par un pareil système à différents états de concentration se traduit par la courbe (2) de la figure 9.

L'équation de cette courbe est

$$\delta = \frac{18,145\, s}{2,87245 + s}. \tag{6}$$

Le tableau suivant montre l'écart qu'il y a entre les nombres expérimentalement trouvés et ceux qui sont déduits de la formule (6).

---

(1) Gernez, *Recherches sur la cristallisation des solutions sursaturées*, 2e Mémoire (*Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, t. V, p. 39).

Digitized by Google

TABLEAU XVI

N° D'ORDRE	s	δ OBSERVÉ	δ CALCULÉ	DIFFÉRENCE	RAPPORT de la différence à la moyenne
I	15,126	15,0585	15,249	+ 0,1905	$\frac{1}{79}$
II	17,44	15,5794	15,579	− 0,0004	$\frac{1}{38948}$
III	21,113	16,2078	15,972	− 0,2358	$-\frac{1}{68}$
IV	25,357	16,2886	16,299	+ 0,0104	$\frac{1}{1567}$
V	27,708	16,3092	16,441	+ 0,1318	$\frac{1}{124}$
VI	∞	18,145	18,145	0,0000	0

L'acétate de Gernez offre le rare exemple d'un sel dont la chaleur de dissolution, à la température ordinaire, est sensiblement nulle.

Digitized by Google

CHAPITRE V

Chaleur spécifique des dissolutions.

Andrews et Person ont été les premiers à s'occuper des chaleurs spécifiques des dissolutions salines proprement dites; mais c'est à M. Thomsen et principalement à Marignac qui, à leur insu, se livraient simultanément aux mêmes recherches, que l'on doit presque toutes les déterminations faites jusqu'à ce jour sur cet objet.

Le but de ces expérimentateurs n'était pas tant de connaître la chaleur spécifique d'une dissolution donnée que les variations de chaleur spécifique qui ont lieu quand on dissout les sels en différentes proportions dans l'eau.

La méthode qu'ils ont d'abord suivie est des plus simples et des plus connues. Elle consiste à mesurer l'élévation de température produite dans un poids déterminé de liquide par l'introduction d'un corps chaud, tel qu'une bouteille de laiton très mince, pleine d'eau pure [Person (1)] ou un thermomètre à mercure à grand réservoir; [Andrews (2) et Marignac (3)]. Mais les déterminations les plus précises sont celles que Marignac (4)

(1) Person, *Recherches sur la chaleur spécifique des dissolutions salines* (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, 1851, t. XXXIII, p. 437).

(2) Andrews, *Sur la détermination des chaleurs spécifiques de quelques liquides* (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, 1845, t. XIV, p. 92).

(3) Marignac, *Recherches sur les chaleurs spécifiques* (*Annales de chimie et de physique*, 4e série, 1871, t. XXII, p. 385).

(4) Marignac, *Sur les chaleurs spécifiques des solutions salines* (*Annales de chimie et de physique*, 5e série, 1876, t. VIII, p, 410).

Digitized by Google

a faites en suivant une autre méthode que M. Berthelot résume ainsi (*Traité pratique de Calorimétrie chimique*, p. 93) :

« La méthode suivie par M. Marignac consiste à placer successivement dans un même vase de platine de l'eau pure et la solution aqueuse d'un sel ou d'un acide, à porter ces deux liquides à la même température, et à les laisser refroidir au sein d'une même enceinte maintenue à la même température. On fait varier par des tâtonnements successifs et méthodiques le poids de la solution saline, jusqu'au point où le temps de son refroidissement est devenu identique avec le temps du refroidissement de l'eau pure. Ce terme étant atteint, l'eau et la solution ont exactement la même valeur calorimétrique. La chaleur spécifique de la solution s'obtient alors en divisant le poids de l'eau par celui de la solution. »

En 1877, M. Berthelot (1) a fait connaître un procédé qui, depuis, est devenu classique. Une bouteille de platine mince est remplie aux deux tiers avec le liquide dont on cherche la chaleur spécifique; dans le col de la bouteille, à l'aide d'un très petit bouchon, on fixe un petit thermomètre sensible; la bouteille est ensuite chauffée jusqu'à ce que le thermomètre ait atteint une température convenable, telle que 90 ou 95°. A ce moment on transporte rapidement la bouteille à côté du calorimètre, tout en l'agitant vivement; après une dernière et très exacte lecture du thermomètre, la bouteille est brusquement immergée dans le calorimètre (opération qui doit suivre à une fraction de seconde près la dernière lecture); de minute en minute on relève la marche du thermomètre de la bouteille. Les températures initiale et finale sont ainsi toutes deux parfaitement connues et tout à fait uniformes; ce que l'on ne saurait attendre, au moins avec la même rigueur, des autres appareils.

Or, je n'ai pas tardé à m'apercevoir que ces diverses

(1) Berthelot, *Appareil pour mesurer la chaleur spécifique des liquides* (*Annales de chimie et de physique*, 5e série, 1877, t. XII, p. 559).

Digitized by Google

méthodes, bonnes pour les faibles concentrations auxquelles leur application a été limitée jusqu'ici, ne pouvaient me conduire au but principal de mes recherches qui était de poursuivre le plus loin possible l'étude de l'influence de la concentration sur la chaleur spécifique.

En effet, plus la concentration des liqueurs allait croissant, plus leur défaut de mobilité et leur peu de conductibilité entravaient l'établissement d'une répartition uniforme et par suite certaine de la température. Il arrivait même à partir d'un certain degré de concentration que la cristallisation de la dissolution venait arrêter l'expérience.

Pour écarter d'un seul coup toutes ces difficultés, il suffit de diluer la dissolution bouillante dans l'eau calorimétrique, cette modification étant à peu près instantanée, puis de faire une autre expérience avec le même poids de la même dissolution prise à la température ordinaire et diluée dans la même quantité d'eau. La seconde expérience fournit la chaleur de dilution de la dissolution. En retranchant celle-ci de la chaleur fournie par la première expérience, on obtient la chaleur correspondant au simple échauffement de la même dissolution et, par suite, sa chaleur spécifique. C'est donc, on le voit, la méthode et la marche de calcul déjà suivies plus haut pour déterminer la chaleur spécifique des sels solides.

L'hydrate normal étant complètement liquide entre 75 et 78° et mes ampoules tombant à 100° dans le calorimètre, la mesure de la chaleur totale absorbée dans la réaction pouvait se faire sans aucune difficulté, depuis les plus faibles concentrations jusqu'aux plus fortes, sans excepter le cas où le sel était seulement fondu dans son eau de cristallisation. Bien mieux, tandis que la sensibilité des autres méthodes diminue lorsque la concentration augmente, j'obtenais tout le long de mes mesures une sensibilité constante et même légèrement croissante vers les hautes concentrations, puisque alors la quantité de chaleur *absorbée*, allant elle-même en augmentant, devenait d'une évaluation plus facile. L'étude de la dilution tire

Digitized by Google

un profit tout particulier de cet accroissement de précision ; on sait en effet qu'elle n'offre nulle part plus d'intérêt que dans la région des concentrations élevées.

Le tableau suivant (où $S_{(d)}$ représente la chaleur spécifique de la dissolution) contient le résumé de mes principaux résultats.

Digitized by Google

TABLEAU XVII

Nos D'ORDRE	s	σ	e	ε	n	$S_{(d)}$
I	0,000	0,000	0,0000	0,0000	∞	1,0050
II	0,080	0,046	0,074412	0,04468	194,889	0,9733
III	0,163	0,092	0,14034	0,08462	98,706	0,9497
IV	0,340	0,180	0,25406	0,15319	50,444	0,9183
V	0,448	0,229	0,30948	0,18660	39,730	0,9012
VI	0,983	0,426	0,49585	0,29897	21,372	0,8480
VII	2,900	0,812	0,74371	0,44841	11,211	0,7959
VIII	5,878	1,063	0,85461	0,5152	8,571	0,7730
IX	6,280	1,084	0,86264	0,5200	8,406	0,7744
X	6,979	1,115	0,87468	0,52729	8,165	0,7675
XI	8,689	1,177	0,89679	0,54071	7,739	0,7683
XII	9,275	1,194	0,90268	0,5441	7,629	0,7632
XIII	11,042	1,236	0,91696	0,55288	7,3685	0,7616
XIV	12,668	1,2668	0,92684	0,5587	7,193	0,7583
XV	12,908	1,270	0,92794	0,5594	7,170	0,7591
XVI	13,943	1,286	0,93308	0,5625	7,084	0,7592
XVII	15,093	1,301	0,937865	0,56548	7,001	0,7573
XVIII	18,005	1,332	0,94738	0,5711	6,839	0,7523
XIX	19,576	1,345	0,95140	0,57364	6,772	0,7529
XX	23,174	1,369	0,95855	0,57795	6,652	0,7520
XXI	24,945	1,376	0,96146	0,5797	6,606	0,7513
XXII	28,032	1,393	0,96556	0,58217	6,539	0,7511
XXIII	30,452	1,402	0,96821	0,58377	6,496	0,7514
XXIV	30,860	1,404	0,96861	0,58402	6,489	0,7512
XXV	∞	1,5185	1,00000	0,60294	6,000	0,7457(*)

(*) Calculé.

Digitized by Google

Le tableau suivant fournit la comparaison de mes résultats avec ceux de M. Thomsen et de Marignac.

TABLEAU XVIII

Valeurs de $S_{(\sigma)}$ d'après les divers observateurs.

N° D'ORDRE	σ	Thomsen	Marignac		Monnet
		20° — 16°	25° — 20°	52° — 19°	100° — 15°
I	0,08	0,965	0,9644	0,9687	0,9733
II	0,16	0,938	0,9414	0,9430	0,9497
III	0,34	0,8985	0,9026	0,9057	0,9183

La comparaison des observations ci-dessus sera facilitée par le tableau suivant :

TABLEAU XIX

EXPÉRIMENTATEURS	TEMPÉRATURES	$\sigma = 0,08$	$\sigma = 0,16$	$\sigma = 0,34$
Marignac	(25° — 20°)	0,9644	9,9414	0,9026
Thomsen	(20° — 16°)	0,9650	0,9380	0,8985
		— 0,0006	0,0034	0,0041
Marignac	(52° — 19°)	0,9687	0,9430	0,9037
Thomsen	(20° — 16°)	0,9650	0,9380	0,8985
		0,0037	0,0050	0,0052
Marignac	(52° — 19°)	0,9687	0,9430	0,9037
Marignac	(25° — 20°)	0,9644	0,9414	0,9026
		0,0043	0,0016	0,0011
Monnet	(100° — 15°)	0,9733	0,9497	0,9183
Marignac	(52° — 19°)	9,9687	0,9430	0,9037
		0,0046	0,0067	0,0146

Digitized by Google

Il semble résulter de la comparaison des nombres, que pour une concentration donnée, la chaleur spécifique de la dissolution entre 15° ou (20°) et une température plus élevée θ croît avec θ. De plus, cet accroissement serait d'autant plus marqué que la concentration est plus grande.

Pour vérifier expérimentalement l'influence de la température sur la chaleur spécifique des dissolutions, j'ai répété entre 60° et 16° quelques déterminations avec des concentrations convenablement espacées.

Jusqu'à la concentration $s = 2,5$, j'obtiens sensiblement les mêmes résultats qu'entre 100°-15°; de $s = 2,5$ à $s = 28,3$, les nombres sont tous inférieurs à ceux obtenus entre 100°-15°, mais n'en diffèrent pas de plus de 0°,012; par exemple, pour $s = 21,8$, on a

	Chaleur spécifique.
Entre 100°-15°.....	0,753
Entre 60°-15°.....	0,741

L'augmentation de chaleur spécifique avec la température s'accuse donc surtout pour les dissolutions concentrées; c'est, d'ailleurs, ce qui ressort des nombreuses déterminations faites par Marignac; citons, en particulier, celles qui sont relatives au sulfate de cuivre.

Pour ce corps, Marignac trouve

FORMULE	POIDS MOLÉCULAIRE	200 H^2O^2	100 H^2O^2	50 H^2O^2	TEMPÉRATURE
SO^4Cu	159,3	0,9528	0,9148	0,8520	22 — 53°
		0,9503	0,9084	0,8411	18 — 23°
Augmentation de la chaleur spécifique		0,0025	0,0064	0,0109	

Digitized by Google

Toutefois, pour l'acétate de sodium, il obtient

FORMULE	POIDS MOLÉCULAIRE	200 H^2O^2	100 H^2O^2	50 H^2O^2	TEMPÉRATURE
$C^2H^3NaO^2$	82	0,9687	0,9430	0,9037	19 — 52°
		0,9644	0,9414	0,9026	20 — 25°
Augmentation de la chaleur spécifique		0,0043	0,0016	0,0009	

résultats qui seraient en désaccord avec les conclusions qu'il tire de l'ensemble de ses expériences, si les écarts observés ici ne rentraient pas dans la limite des erreurs d'observation.

Mes résultats m'induisent à croire que les nombres observés par Marignac, pour ses plus fortes concentrations, seraient trop faibles, et qu'il y aurait lieu d'attribuer cette erreur à un défaut de conductibilité des dissolutions salines qui augmenterait avec la concentration et serait variable avec la nature du sel employé : ainsi, les dissolutions d'acétate de sodium présenteraient ce défaut à un plus haut degré que celles de sulfate de cuivre.

En tenant compte de ces remarques, l'accord entre deux méthodes, aussi différentes que celle de Marignac et la mienne, ne laisse pas de rester satisfaisant. Il apparaît, toutefois, que la méthode fondée sur la dilution serait plus précise que la méthode directe.

Les résultats du tableau XVII sont représentés graphiquement par la figure (10) où les concentrations s ont été portées en abscisses et les chaleurs spécifiques $S_{(d)}$ en ordonnées.

Les divisions marquées sur l'axe des abscisses correspondent à $s = 0{,}05$; 0,10; etc. Les divisions marquées sur l'axe des ordonnées correspondent à $S_{(d)} = 0{,}72$; 0,76; 0,80; 0,84; 0,88; 0,92; 0,96; 1.

Si l'on désigne par $y = 1{,}005 - S_{(d)}$ le complément de la chaleur spécifique de la dissolution par rapport à celle de l'eau

Digitized by Google

(1,005 étant la chaleur spécifique moyenne de l'eau entre 0° et 100°), la courbe ainsi obtenue se traduit par

$$y = \frac{0,25926\, s}{0,641 + s} \tag{7}$$

qui est l'équation d'une hyperbole équilatère dont les asymptotes sont parallèles aux axes.

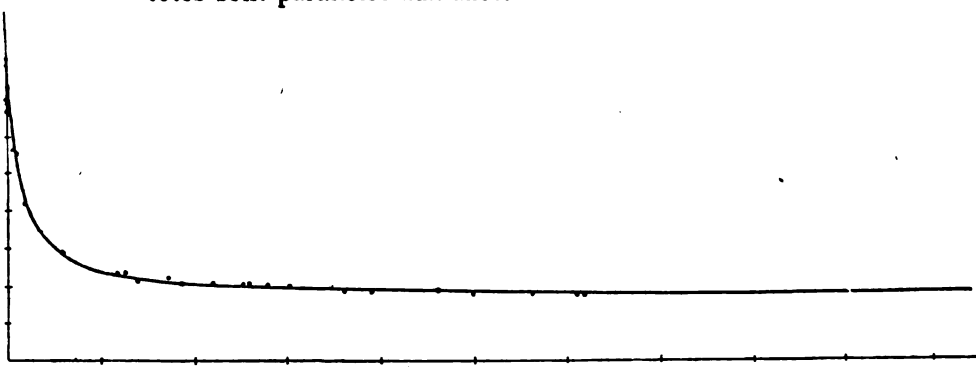


FIG. 10.

La formule proposée par M. Mathias (1) pour représenter les chaleurs spécifiques des dissolutions est la suivante :

$$\gamma_n = \frac{a + n}{b + n} c \tag{8}$$

dans laquelle

n est le nombre d'équivalents (ou de molécules) du dissolvant pour un équivalent (ou une molécule) du corps dissous;

c est la chaleur spécifique du dissolvant;

a et b sont deux constantes;

γ_n est la chaleur spécifique de la dissolution considérée.

Cette formule est aussi celle d'une hyperbole équilatère rapportée à des axes parallèles aux asymptotes, l'origine étant au point $x = 0$, $y = c$. Elle s'applique à toutes les dissolutions aqueuses ou non, mais dont la chaleur spécifique ne

(1) Mathias, *Sur les chaleurs spécifiques des dissolutions* (*Journal de physique*, 2e série, 1889, t. VIII, p. 204).

Digitized by Google

présente pas de maximum ; enfin, elle exprime bien la loi très simple de variation de la chaleur spécifique en fonction de la dilution.

En convertissant l'équation (7) en la forme (8) et en observant que

(9) $$n = \frac{136 + 54\,s}{9\,s},$$

on obtient

(10) $$\gamma_{(n)} \text{ ou } S_{(d)} = \frac{11{,}496 + n}{17{,}571 + n} \times 1{,}005,$$

mais $n = \frac{136}{9s} + 6$. Si donc l'on pose $n' = n + 6$, on a

(11) $$S_{(d)} = \frac{17{,}496 + n'}{23{,}579 + n'} \times 1{,}005.$$

La formule $y = \frac{0{,}25926\,s}{0{,}641 + s}$, où $y = 1{,}005 - S_{(d)}$, peut donc être aisément convertie en formule de M. Mathias ; en comparant les coefficients a et b ainsi obtenus avec ceux trouvés par M. Mathias pour les expériences de M. Thomsen et de Marignac, on obtient le tableau suivant :

TABLEAU XX

TEMPÉRATURES	EXPÉRIMENTATEURS	FORMULE DE M. MATHIAS $\gamma_n = \frac{a+n}{b+n}c$			FORMULE DE M. MONNET $y = \frac{\alpha s}{\beta + s}$	
		a	b	c	α	β
20° — 16°	Thomsen	21,115	29,135	1,000	0,229414	0,430088
25° — 20°	Marignac	27,991	36,407	1,000	0,19945	0,35656
59° — 19°	Marignac	15,275	22,230	1,000	0,24761	0,535285
100° — 15°	Monnet	11,496	17,579	1,005	0,25926	0,641

Enfin le tableau suivant montre l'écart existant entre les nombres expérimentalement trouvés et ceux qui sont déduits de la formule (7).

Digitized by Google

TABLEAU XXI

Nos D'ORDRE	s	$S_{(d)}$ OBSERVÉ	$S_{(d)}$ CALCULÉ	DIFFÉRENCE	RAPPORT de la différence à la moyenne
I	0,000	1,0050	1,0050	0,0000	
II	0,080	0,9733	0,9763	0,0030	1 : 325
III	0,163	0,9497	0,9525	0,0028	1 : 340
IV	0,340	0,9183	0,9222	0,0039	1 : 236
V	0,448	0,9012	0,8984	0,0028	1 : 321
VI	0,983	0,8480	0,8481	0,0001	1 : 8480
VII	2,900	0,7959	0,79267	0,00323	1 : 246
VIII	5,878	0,7730	0,77123	0,00177	1 : 436
IX	6,280	0,7744	0,76975	0,00465	1 : 166
X	6,979	0,7675	0,76755	0,00005	1 : 15350
XI	8,689	0,7683	0,76355	0,00475	1 : 161
XII	9,275	0,7632	0,7625	0,0007	1 : 1090
XIII	11,042	0,7616	0,75997	0,00163	1 : 467
XIV	12,668	0,7583	0,75823	0,00007	1 : 10832
XV	12,908	0,7591	0,75801	0,00109	1 : 696
XVI	13,943	0,7592	0,75714	0,00206	1 : 368
XVII	15,093	0,7573	0,75630	0,00100	1 : 757
XVIII	18,005	0,7523	0,75465	0,00235	1 : 321
XIX	19,576	0,7529	0,75396	0,00106	1 : 711
XX	23,174	0,7520	0,75272	0,00072	1 : 1044
XXI	24,945	0,7513	0,75224	0,00094	1 : 800
XXII	28,032	0,7511	0,75154	0,00044	1 : 1708
XXIII	30,452	0,7514	0,75109	0,00031	1 : 2423
XXIV	30,860	0,7512	0,75102	0,00018	1 : 4173
XXV	∞	»	0,7457	»	»

Digitized by Google

A l'abscisse $s = \infty$, c'est-à-dire au cas où la dilution serait uniquement constituée par le sel fondu dans son eau de cristallisation, correspond la valeur $y = 0{,}259$, d'où l'on tire

$$S_{(d)} = 0{,}7457.$$

Cela posé, considérons une dissolution de concentration s et soient :

Q, la quantité totale de chaleur que dégage 1 gramme de cette dissolution prise à la température T, c'est-à-dire à 100° environ, et diluée dans l'eau à la température ordinaire ;

δ, sa chaleur de dilution à la température t où est descendu le mélange après cette opération ;

$S_{(d)}$, sa chaleur spécifique moyenne entre les températures T et t.

On a

$$\frac{Q}{T - t} = S_{(d)} + \frac{\delta}{T - t} \tag{8}$$

J'ai trouvé pour le sel fondu dans son eau de cristallisation :

$$\frac{Q}{T - t} = 0{,}9774$$

avec $T - t = 99°\,187 - 15°\,140 = 84°\,047$.

En mettant dans la relation (8), à la place de $S_{(d)}$, la valeur 0,7457, obtenue par extrapolation, on trouve

$$\delta = 19{,}47$$

Plus haut, par une autre extrapolation on avait déjà obtenu pour la valeur de la chaleur de dilution correspondant au sel fondu dans son eau de cristallisation

$$\delta = 19{,}72,$$

soit un écart de $0^{cal},25$ avec la valeur précédente, ce qui rentre dans la limite des erreurs d'expérience.

Ainsi sont justifiées d'une façon assurément remarquable les formules et les extrapolations employées ci-dessus.

Digitized by Google

TROISIÈME PARTIE

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Il me reste maintenant : 1° à rappeler en quelques mots la part de précision que les méthodes, exposées plus haut, ont apportée dans chaque partie du présent travail ; 2° à énumérer les principaux résultats obtenus en appliquant à l'acétate de sodium les méthodes dont je propose l'emploi, et à faire connaître, enfin, l'utilité générale de semblables recherches.

I. — Résumé des méthodes suivies.

1. J'ai visé avant tout la recherche des méthodes propres à mesurer d'une façon rigoureuse les diverses grandeurs calorimétriques relatives aux dissolutions salines; j'ai dû, en conséquence, reprendre minutieusement la plupart des détails de la calorimétrie expérimentale.

1° Pour évaluer la température du sel dont en voulait prendre la chaleur de dissolution, on s'était contenté jusqu'à présent de la regarder comme identique avec celle de la chambre calorimétrique où le sel avait été placé plusieurs jours à l'avance.

Je me suis assuré que la température d'un sel, malgré la mauvaise conductibilité d'un tel corps, pouvait néanmoins être connue dans toute l'étendue de sa masse avec le degré de

Digitized by Google

précision que comportent les thermomètres calorimétriques. La température des enceintes que j'employais à cet effet variait, d'ailleurs, au plus de 0°,01 par heure.

2° Les températures autres que la température ambiante, ont été obtenues parfaitement stationnaires. C'est ainsi qu'en substituant au retour de vapeur d'eau de l'étuve Regnault un système d'enceintes calorimétriques convenables, la température des corps placés à l'intérieur de l'étuve arrivait à être égale à celle de l'ébullition de l'eau, tandis qu'avec l'appareil primitif de Regnault elle lui était toujours inférieure d'au moins un à deux degrés. C'est ainsi encore qu'en employant l'eau comme régulateur de chaleur dans la nouvelle étuve à courant liquide imaginée par M. Marchis et décrite ici pour la première fois, j'ai pu en régler le refroidissement de façon que la température des corps placés à l'intérieur variât seulement de 0°,02 par heure.

3° Je rappellerai que, pour le transport des corps échauffés, le meilleur mode de préservation du corps contre le refroidissement — déjà indiqué par M. Pionchon — consiste en l'emploi d'enceintes auxiliaires accompagnant le corps dans son trajet de l'étuve au calorimètre.

4° J'ai reconnu que le système de compensations de Rumford cesse d'être illusoire en pratique quand on prend soin de régler — ce qui est toujours possible à l'aide de certains essais préliminaires — les températures initiales à donner aux masses agissantes en vue d'égaliser aussi exactement que possible le refroidissement de la période initiale et l'échauffement de la période finale.

L'emploi de ce procédé permet de réduire de moitié la valeur absolue de l'excès de température du calorimètre sur le milieu ambiant; il permet, en outre, d'éviter le dépôt de rosée dans les réactions qui absorbent une grande quantité de chaleur.

5° La masse des pièces accessoires, telles que ampoules de verre, etc., qui accompagnent nécessairement les corps mis

Digitized by Google

en œuvre, a été réduite au point d'éliminer des expériences toute chaleur autre que celle qui est due à la réaction même.

6° Plusieurs moyens ont été indiqués pour éviter, pendant l'accomplissement des réactions, tout contact intempestif des corps agissants avec quelque point de la paroi calorimétrique.

7° J'ai rendu plus commode la comparaison du thermomètre étalon et des thermomètres auxiliaires exigés par les expériences en maintenant fixe la position de leurs zéros.

8° Enfin, il n'est pas jusqu'au calorimètre même qui n'ait aussi subi quelques modifications avantageuses, celle, par exemple, qui résultait de la facilité avec laquelle on pouvait faire varier la température de l'enceinte de façon à plier l'instrument à toutes les exigences des expériences.

2. En présence des écarts parfois assez notables qu'offrent entre elles les diverses valeurs numériques obtenues en thermochimie pour la même détermination faite par différents expérimentateurs sur un certain hydrate salin, j'ai été induit à supposer que l'hydrate considéré était en général plus ou moins mélangé d'autres hydrates. Il résulte, en effet, des travaux de M. Gernez que les sels hydratés, préparés par le procédé, habituellement suivi, des cristallisations répétées, sont accidentellement accompagnés de plusieurs hydrates secondaires. J'ai constaté qu'en laissant le sel cristallisé en contact prolongé avec de l'eau, que l'on renouvelle de temps à autre lorsqu'elle est saturée, on arrivait à détruire les hydrates accidentels qui sont plus solubles que l'hydrate normal. Le résultat finalement obtenu est alors le même que si l'on eût effectué de suite la cristallisation d'une solution de sel en présence d'un germe cristallin bien défini; mais le procédé que j'emploie est bien plus expéditif; j'ajouterai qu'il favorise en même temps mieux que tout autre l'élimination des substances étrangères qui peuvent souiller le sel étudié.

3. Enfin, eu égard au peu de conductibilité des corps géné-

Digitized by Google

ralement examinés en thermochimie, j'ai fait remarquer à quelle grave erreur on s'exposait en appliquant à la détermination des chaleurs spécifiques des sels solides et de leurs dissolutions les méthodes qui avaient été faites spécialement en vue des chaleurs spécifiques des métaux.

En particulier, dans la détermination des chaleurs spécifiques des dissolutions, le défaut de conductibilité allant en augmentant avec la concentration de la dissolution et par suite les erreurs variant d'une expérience à l'autre, toute confiance dans la comparaison des résultats obtenus devait disparaître.

Pour s'affranchir de cette cause d'erreur, il suffit de remplacer la mesure directe des chaleurs spécifiques de tels corps par deux expériences soit de dissolution dans le cas de la mesure de la chaleur spécifique d'un sel solide, soit de dilution dans le cas de la mesure de la chaleur spécifique d'une dissolution, ces deux expériences étant faites d'ailleurs à deux températures convenablement éloignées.

II. — Énumération des principaux résultats obtenus avec l'acétate de sodium.

1. *Chaleur de dissolution de l'hydrate normal* $C^2H^3NaO^2, 3H^2O$, *à 13°,4.*

Soient :

s le poids d'hydrate normal dissous dans 1 gramme d'eau libre,

$D_{(s)}$ la chaleur absorbée (exprimée en petites calories) à 13°,4 par la dissolution de 1 gramme d'hydrate normal dans $\frac{1}{s}$ gramme d'eau libre.

En posant, pour simplifier,

$$x = s - 0{,}041,$$
$$y = D_{(s)} - 34{,}63,$$

Digitized by Google

j'ai trouvé que la chaleur absorbée par la dissolution de l'hydrate normal est exprimée par la formule suivante :

$$(1) \qquad y = \frac{36x}{3{,}4 + 35x}$$

Cette formule représente une hyperbole équilatère.

De $s = 0{,}041$ à $s = 0{,}201$ les nombres trouvés pour $D_{(s)}$ et ceux qui sont calculés d'après la formule (1) sont d'accord à $0^{cal}{,}01$ près environ.

2. *Chaleur de dissolution du sel anhydre* $C^2H^3NaO^2$, *à* $13°{,}4$.

Soient :

σ le poids de sel anhydre dissous dans 1 gramme d'eau totale,

s le poids correspondant de sel hydraté dissous dans 1 gramme d'eau libre,

$D_{(a)}$ la chaleur dégagée (exprimée en petites calories) à $13°{,}4$ par la dissolution de 1 gramme de sel anhydre dans $\frac{1}{\sigma}$ grammes d'eau totale ou, ce qui revient au même, dans $\frac{\frac{1}{s}}{\frac{136}{82} + \frac{54}{82}s}$ grammes d'eau totale.

En posant, pour simplifier,

$$x = s - 0{,}043,$$
$$y = D_{(a)} - 48{,}27,$$

j'ai trouvé que la chaleur dégagée par la dissolution du sel anhydre est exprimée par la formule suivante :

$$(2) \qquad y = -\frac{19x}{1{,}165 + 11x}.$$

Cette formule représente une hyperbole équilatère.

Digitized by Google

De $s = 0{,}043$ à $s = 0{,}219$ les nombres trouvés pour $D_{(a)}$ et ceux qui sont calculés d'après la formule (2) sont d'accord à $0^{cal},01$ près environ.

3. *Chaleur d'hydratation du sel anhydre à 13°,4.*

Soit λ la chaleur dégagée (exprimée en petites calories) par l'hydratation de 1 gramme de sel anhydre; j'ai trouvé

$$\lambda = 105^{cal},736$$

Entre les limites de mes expériences, c'est-à-dire de $s = 0{,}043$ à $s = 0{,}219$, j'ai toujours trouvé à $0^{cal},001$ près environ le même nombre pour λ.

Cette constance du nombre ainsi obtenu pour λ est une vérification de l'exactitude des mesures de $D_{(h)}$ et de $D_{(a)}$.

En faisant l'étude de la chaleur d'hydratation, j'ai été amené à vérifier l'identité de deux dissolutions de même composition, l'une de sel hydraté, l'autre de sel anhydre. L'identité de ces deux sortes de dissolutions avait déjà été mise hors de doute par M. Berthelot, mais seulement dans le cas de dissolutions étendues; j'ai poussé de mon côté une pareille vérification non seulement jusqu'aux dissolutions saturées à la température ordinaire, mais même aux dissolutions sursaturées des sels uniquement dissous dans leur eau d'hydratation.

Mais il pouvait rester une incertitude touchant l'identité des divers acétates solides de même formule. On avait, en effet, constaté jusqu'à présent que les divers acétates solides de même formule, bien que placés dans les mêmes circonstances d'humidité atmosphérique, entraient ou n'entraient pas en déliquescence selon, par exemple, qu'on les avait desséchés au moyen du vide ou obtenus anhydres par la fusion. M. Berthelot avait cependant trouvé que les chaleurs de dissolution des divers acétates de même formule étaient les mêmes. Il fallait donc une expérience décisive mettant d'accord et les faits observés et les mesures thermiques. C'est ce que je crois

Digitized by Google

avoir fait suffisamment en montrant que les divers acétates de même formule, quel qu'ait été leur mode primitif d'obtention, étaient bien en réalité également déliquescents, si on prenait la précaution de ne pas agglomérer les cristaux exposés à l'air humide.

4. Chaleurs spécifiques des sels solides entre 15° et 50°.

FORMULES	CHALEUR SPÉC. RAPPORTÉE A L'UNITÉ DE POIDS	CHALEUR SPÉC. RAPPORTÉE AU POIDS MOLÉCULAIRE
$C^2H^3NaO^2, 3HO^2 = 136$	0,42356	57,604
$C^2H^3NaO^2 = 82$	0,30046	24,638

5. Chaleur de dilution de la dissolution à 15°,1.

Soit δ la chaleur absorbée (exprimée en petites calories) à 15°,1 pour la dilution de 1 gramme d'une dissolution de concentration s dans une masse d'eau infinie.

J'ai trouvé que la chaleur dégagée par la dilution de la dissolution d'acétate de sodium est exprimée par la formule suivante :

$$\delta = \frac{3{,}87 + s}{19{,}72\, s}. \qquad (3)$$

Cette formule représente une hyperbole équilatère.

De $s = 0$ à $s = 4{,}949$ les nombres trouvés pour δ sont un peu plus faibles que ceux qui sont calculés d'après la formule (3), tandis que de $s = 4{,}949$ à $s = 40{,}881$ les nombres trouvés et les nombres calculés diffèrent au plus de $0^{cal},3$.

J'ai poussé les déterminations de la chaleur de dilution presque jusqu'à la dissolution formée par le sel fondu dans son eau de cristallisation ($s = 40{,}881$), tandis que la concen-

Digitized by Google

tration la plus forte atteinte dans les recherches de M. Thomsen était $s = 1,079$.

Je rappellerai enfin que l'acétate de M. Gernez ($C^2H^3NaO^3, \frac{3}{2}H^2O$) qui se produisait accidentellement dans le cours de mes déterminations sur la chaleur de dilution, a fourni le rare exemple d'un sel dont la chaleur de dissolution à la température ordinaire est sensiblement nulle.

6. *Chaleur spécifique de la dissolution entre 15° et 100°.*

Soit $S_{(d)}$ la chaleur spécifique de la dissolution.

En posant, pour simplifier,

$$y = 1,005 - S_{(d)}$$

[$1,005 - S_{(d)}$ est le complément de la chaleur spécifique de la dissolution par rapport à la chaleur spécifique moyenne de l'eau entre 0° et 100°], j'ai trouvé que la chaleur spécifique de la dissolution est exprimée par la formule suivante :

$$(4) \qquad y = \frac{0,259259\, s}{0,641 + s}.$$

Cette formule représente une hyperbole équilatère.

De $s = 0$ à $s = 40,881$ les nombres trouvés pour $S_{(d)}$ et les nombres calculés d'après la formule (4) diffèrent au plus de $0^{cal},003$.

Je rappellerai que, dans leurs déterminations de chaleurs spécifiques, Marignac s'était arrêté à une dissolution de concentration $s = 0,3434$ et M. Thomsen à une dissolution de concentration $s = 0,4444$, tandis que mes déterminations s'étendent jusqu'à la concentration $s = 40,881$.

A l'abscisse $s = \infty$, c'est-à-dire au cas où la dissolution serait constituée par le sel uniquement fondu dans son eau de cristallisation, correspondent, d'après les formules (3) et (4), les nombres suivants :

$$\delta = 19^{cal},72 \text{ et } S_{(d)} = 0,7457.$$

Digitized by Google

Si on introduit ces valeurs limites de δ et de $S_{(d)}$ dans la relation qui exprime la quantité de chaleur totale Q absorbée par 1 gramme de la dissolution diluée à 100°, on obtient

$$Q = 0^{cal},8239;$$

expérimentalement, j'ai trouvé

$$Q = 0^{cal},82125,$$

soit un écart de $0^{cal},0026$ avec la chaleur précédemment calculée, écart qui rentre, d'ailleurs, dans la limite des erreurs d'expérience.

Ainsi se trouvent justifiées les formules (3) et (4) et les extrapolations employées ci-dessus.

On voit, en résumé, que j'ai fait sur un même sel des mesures calorimétriques plus précises, plus nombreuses et surtout bien plus étendues que celles qui avaient été effectuées jusqu'à présent et que j'ai pu, en outre, réunir en des formules très simples tous les résultats obtenus.

Je me propose de traiter, en des monographies semblables à celle que j'ai consacrée à l'acétate de sodium, l'étude calorimétrique des principaux sels de la chimie. Cette étude me semble, en effet, combler une lacune de la physique expérimentale.

Depuis le célèbre mémoire de Kirchhoff (*Poggendorff's Annalen*, Band CIII, 1858), les théories thermodynamiques ont fourni des formules qui relient la chaleur de dissolution, la chaleur de dilution et les chaleurs spécifiques d'une dissolution aux variations que la concentration et la température font éprouver à la tension des vapeurs émises par cette dilution.

Malheureusement, les formules de Kirchhoff n'ont pu, jusqu'ici, être soumises au contrôle de l'expérience que d'une manière bien imparfaite; les données expérimentales manquent; les obtenir nombreuses et précises est un des principaux desiderata de la mécanique chimique actuelle; plusieurs physiciens habiles s'occupent de la mesure rigoureuse des tensions des vapeurs émises par les dissolutions; mais les

Digitized by Google

déterminations calorimétriques relatives aux mêmes dissolutions n'offraient point, jusqu'ici, la minutieuse exactitude qu'exige un contrôle sérieux de la théorie. J'espère, par une suite de recherches dont la présente étude est l'introduction, combler en partie cette lacune et contribuer, par là, à l'avancement de la théorie des dissolutions qui sollicite aujourd'hui les efforts de tant de chercheurs (1).

(1) Ce travail a été fait à la Faculté libre des Sciences de Lille.

Digitized by Google

Digitized by Google

SUR LA

DISSOCIATION DE L'ACIDE SÉLÉNHYDRIQUE

PAR M. H. PÉLABON

CHEF DES TRAVAUX CHIMIQUES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

INTRODUCTION

Quand on chauffe dans un tube scellé, à une température supérieure à 250° et pendant un temps suffisamment long, du sélénium et de l'hydrogène, ces deux corps se combinent partiellement en donnant de l'hydrogène sélénié.

Ce fait a été signalé pour la première fois par M. P. Hautefeuille. Il résulte en effet de ses expériences que « le soufre et le sélénium chauffés avec de l'hydrogène, dans des tubes scellés, à 440°, donnent des acides sulfhydrique et sélénhydrique » (1).

M. Ditte, dans un important travail publié en 1872 aux *Annales de l'École normale supérieure* (2), a étudié très complètement cette combinaison partielle de l'hydrogène et du sélénium. Nous allons résumer les principaux points de ce travail.

§ 1. — *Travail de M. Ditte.*

Ayant remarqué que, quand on chauffe au-dessus de 300° l'une des extrémités d'un tube de verre renfermant du sélé-

(1) Hautefeuille, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 610.
(2) Ditte, *Annales de l'École normale supérieure*, 2e série, t. I, p. 293.

Digitized by Google

nium et de l'hydrogène, il se forme au bout d'un certain temps, en dehors de la partie chauffée, un dépôt d'aiguilles de sélénium, M. Ditte chercha dans la manière dont se forme ou se décompose l'acide sélénhydrique l'explication de ce phénomène.

I. Étude de la formation de l'acide sélénhydrique sous l'influence de la chaleur. — L'auteur a cherché comment varie la quantité d'acide sélénhydrique produit quand on modifie la température.

« Des tubes scellés contenant l'hydrogène et le sélénium sont maintenus pendant un certain temps à une température fixe, et sont ensuite refroidis brusquement; l'acide sélénhydrique produit passe ainsi, en un temps très court, de la température du bain à celle de l'air ambiant, et l'on peut admettre, sans erreur sensible, que la quantité de ce gaz qui reste dans le tube après le refroidissement complet est bien égale à celle qui s'y trouvait à la température de l'expérience. Le tube froid est ouvert sur la cuve à mercure, le gaz est recueilli sous une cloche graduée, ce qui en fait connaître le volume; on le traite par une solution très concentrée de potasse qui absorbe presque instantanément l'acide sélénhydrique; il ne reste plus qu'à mesurer l'hydrogène restant en ayant soin de noter la température et la pression et l'on a tous les éléments nécessaires pour apprécier la composition en centièmes du mélange gazeux que renfermait le tube, c'est-à-dire la quantité d'acide sélénhydrique obtenu. » En dosant dans la liqueur alcaline le sélénium qu'elle renferme, M. Ditte est arrivé aux mêmes résultats que par la mesure directe du gaz absorbé. Il s'est assuré que le gaz absorbé par la potasse est bien de l'acide sélénhydrique pur, exempt d'acide sulfhydrique. Ce gaz aurait pu prendre naissance par une action de l'hydrogène ou de l'acide sélénhydrique lui-même sur le sulfate de soude que le verre peut renfermer.

La formation du gaz hydrogène sélénié a été étudiée aux différentes températures comprises entre 200 et 700° environ.

Digitized by Google

Il résulte de cette étude que :

1° « *A une température déterminée on n'obtient pas immédiatement la quantité maximum possible d'acide sélénhydrique.* »

On n'arrive à ce résultat qu'au bout d'un temps d'autant plus long que le tube est moins fortement chauffé.

2° « *La quantité maximum d'acide sélénhydrique que l'on peut obtenir à une température donnée varie avec cette température.* »

Des nombres trouvés par M. Ditte il résulte que la quantité maximum d'acide sélénhydrique croît d'abord avec la température à partir du point de fusion du sélénium, puis décroît après avoir passé par une valeur maxima vers 520°.

3° « *La quantité maximum d'acide sélénhydrique que l'on obtient à une température déterminée est la même, que l'on chauffe le tube entièrement ou seulement la portion de ce tube qui renferme le sélénium.* »

Dans le dernier cas on voit apparaître, au bout d'un certain temps, en dehors de la partie chauffée, un anneau de sélénium cristallisé.

II. ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE SÉLÉNHYDRIQUE SOUS L'INFLUENCE DE LA CHALEUR. — Après avoir chauffé deux tubes dans les mêmes circonstances de manière à obtenir la quantité maximum d'acide sélénhydrique dans chacun d'eux, M. Ditte refroidit l'un brusquement tandis qu'il laisse l'autre revenir très lentement à la température ordinaire. L'analyse montre que ce dernier tube renferme moins d'acide sélénhydrique que le premier et d'autant moins que le refroidissement a été plus lent. « *Il y a donc, lors du refroidissement progressif, décomposition d'une partie de l'acide sélénhydrique formé :* c'est un phénomène de dissociation par abaissement de température. »

Après avoir chauffé deux tubes à une température voisine de 520° de manière qu'ils contiennent la plus grande quantité d'acide sélénhydrique que l'on puisse obtenir par combinaison

Digitized by Google

directe, l'auteur refroidit l'un d'eux brusquement tandis qu'il porte l'autre à une température plus élevée; l'acide sélénhydrique diminue dans ce dernier. « *Il y a là dissociation de ce gaz par élévation de température,* la quantité détruite est d'autant plus considérable que l'on a chauffé davantage au delà de 520°. »

La quantité d'acide sélénhydrique non décomposé à une température déterminée est la même, que l'on chauffe entièrement le tube soumis à l'expérience ou seulement une portion de ce tube.

Les nombres obtenus par M. Ditte montrent que l'acide sélénhydrique commence à se décomposer vers 150°; il se décompose de plus en plus à mesure que la température s'élève, la quantité dissociée atteint une valeur maximum pour une température voisine de 270°. A partir de là, le gaz se décompose de moins en moins; la quantité dissociée atteint une valeur minimum vers 500°; elle augmente de nouveau quand la température s'élève davantage.

De ces études de la formation de l'hydrogène sélénié et de la décomposition de ce gaz sous l'influence de la chaleur, « il résulte que si l'on considère un tube présentant en ses divers points des températures différentes et contenant à la fois de l'hydrogène, de l'acide sélénhydrique et du sélénium en vapeur, la proportion de gaz sélénhydrique qu'il renferme, quand l'équilibre y est établi, est précisément la quantité maximum de cet acide, qui existerait dans ce tube entièrement porté à la température de son point le plus chaud. »

Remarque. — La formation de l'hydrogène sélénié à partir de l'hydrogène et du sélénium et la décomposition de l'acide sélénhydrique sont deux opérations qui se font d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

III. Formation de l'anneau de sélénium cristallisé. — Voici maintenant comment M. Ditte explique, en s'appuyant sur les résultats des études précédentes, la formation de

Digitized by Google

l'anneau de sélénium cristallisé : « Considérons un tube contenant du sélénium et de l'hydrogène et plongé partiellement dans une enceinte à température fixe; il se produira dans la partie chaude une certaine quantité de gaz sélénhydrique qui viendra se décomposer partiellement dans les régions plus froides, surtout dans celles où sa dissociation est rapide, en y déposant du sélénium. De plus, l'extrême mobilité de l'hydrogène et les différences de température que présentent les diverses sections du tube déterminent, à son intérieur, un mouvement continuel des gaz; ainsi l'hydrogène provenant de la décomposition de l'acide sélénhydrique revient sans cesse dans la partie chaude se combiner à du sélénium, qu'il abandonne en se refroidissant à son tour, de sorte qu'il existe une région du tube dans laquelle du sélénium se dépose constamment. Il y prend l'état liquide tant que la température est supérieure à son point de fusion, l'état solide quand elle devient inférieure, et toujours dans ce dernier cas il se dépose en cristaux qui, dans un tube partiellement chauffé, constituent l'anneau observé, qui s'accroît d'une manière progressive et continue jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de sélénium au fond du tube. »

L'anneau de sélénium cristallisé se forme d'autant plus vite que la température de l'extrémité la plus chaude du tube est plus élevée.

Remarque. — Le sélénium étant un corps volatil, il semble bien plus simple d'admettre que la formation de l'anneau de sélénium cristallisé, aux points du tube où la température est voisine de la température de fusion de ce corps, est un simple phénomène de distillation.

D'après l'explication de M. Ditte, lors même que le sélénium ne serait pas volatil, la formation de l'acide sélénhydrique dans les parties les plus chaudes du tube, sa destruction dans les parties les moins chaudes auraient pour effet de transporter le sélénium par volatilisation apparente dans le sens indiqué.

Digitized by Google

Pour bien mettre en évidence le phénomène de volatilisation apparente, l'auteur a fait l'expérience suivante :

Un tube, formé de trois branches horizontales fermées à une extrémité et communiquant à l'autre par une partie verticale, est placé comme l'indique la figure, dans un vase où l'on peut faire bouillir du soufre (*fig.* 1). Le tube inférieur seul contient du sélénium placé en *b* et tout l'appareil est plein d'hydrogène pur et sec. On chauffe à 440° les parties médianes des tubes, le sélénium placé en *b* se transporte dans les trois branches et vient former six anneaux cristallisés α aux six points où le tube, sorti de la vapeur de soufre, est à la température de fusion du sélénium.

Il est possible de regarder la production des anneaux du tube inférieur comme une conséquence de la volatilité du sélénium, mais on ne peut évidemment pas attribuer à la même cause la formation des autres anneaux.

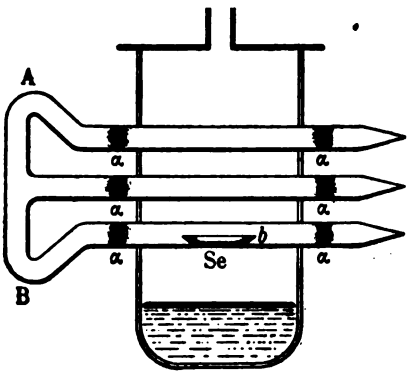


FIG. 1.

En remplaçant dans les expériences précédentes l'hydrogène par des gaz tels que l'azote, l'acide carbonique, le fluorure de silicium, qui n'agissent pas sur le sélénium, ou simplement en faisant le vide dans le tube, l'auteur a reconnu qu'il ne se produit plus d'anneau : « le sélénium se volatilise plus ou moins vite, selon que la température est plus ou moins élevée, et, si le tube présente une partie froide, il s'y condense sous la forme d'une poussière rouge qui devient noire en s'échauffant. » M. Ditte a pu obtenir au bout d'un temps très long des cristaux très courts; ces petits cristaux, disposés en des points quelconques n'avaient rien de commun avec l'anneau dont nous avons parlé. En chauffant dans un même bain les extrémités de deux tubes dont l'un renferme de l'hydrogène et

Digitized by Google

l'autre un gaz différent sans action sur le sélénium, l'auteur a constaté que le sélénium quitte bientôt les parties chaudes des tubes; « mais tandis qu'il recouvre d'un enduit opaque toute la portion froide de celui qui ne contient pas d'hydrogène, celui qui en renferme reste transparent sur toute son étendue, sauf l'espace occupé par l'anneau caractéristique où tout le sélénium est venu se rassembler. »

M. Ditte termine cette partie de son travail sur la formation de l'anneau de sélénium cristallisé en signalant une propriété curieuse du sélénium. « Fondu dans un mélange d'acide sélénhydrique et d'hydrogène, il roche par refroidissement; il doit donc dissoudre, pendant qu'il est liquide, une assez notable quantité de l'un ou de l'autre de ces gaz, qui s'échappe d'une manière brusque au moment de la solidification. »

IV. INFLUENCE DE LA PRESSION ET DES CORPS POREUX SUR LA FORMATION DE L'ACIDE SÉLÉNHYDRIQUE. — En opérant à 350 et 440° avec des tubes scellés contenant du sélénium et de l'hydrogène introduit sous des pressions de 520 et 940 millimètres de mercure, M. Ditte a constaté que la quantité maximum d'acide sélénhydrique que l'on obtient à ces températures est sensiblement indépendante de la pression. La pression a une influence d'autant moindre que la température est plus élevée.

L'étude de la formation de l'hydrogène sélénié en présence de corps poreux (la pierre ponce, par exemple) montre que ces corps ont pour effet d'accroître en faible proportion la quantité maximum d'acide sélénhydrique produit à une température déterminée; leur influence est d'autant moindre que la température est plus élevée.

Tels sont les principaux points de l'important travail de M. Ditte.

§ 2. — *Objet du présent travail.*

Les résultats des expériences de M. Ditte relatives à la for-

Digitized by Google

mation de l'hydrogène sélénié sont consignés dans le tableau suivant :

FORMATION DE L'HYDROGÈNE SÉLÉNIÉ			DÉCOMPOSITION DE L'HYDROGÈNE SÉLÉNIÉ		
Températures	Durée de l'expérience	H^2Se formé	Températures	Durée de l'expérience	H^2Se non décomposé
203°	168h.	0,0	155°	214h.	37,0
250	194	6,8	203	168	27,7
275	170	12,0	245 à 255	72	24,6
305	169	22,4	270 à 275	170	20,2
325	140	28,8	»	»	20,3
350	74	37,8	305	120	22,6
440	69	51,7	325	140	28,9
Vers 500	16	60,7	350	18	37,9
520	22	63,9	440	29	51,7
590	42	47,3			
620	4	42,7			
640	4	43,1			

Ces résultats peuvent être représentés par une courbe *abcd...ghi* (*fig.* 2).

Cette courbe présente deux points anguleux, l'un en *g*, l'autre en *h*.

Selon M. Duhem (1), le premier point anguleux, d'ailleurs peu accentué, pourrait s'expliquer en admettant que la chaleur spécifique du sélénium liquide subit à certaines températures de brusques variations, comme cela arrive pour la chaleur spécifique du soufre liquide.

Le second point anguleux s'observe pour la température de 520°. M. Joly a émis l'idée qu'à partir de cette température l'appareil employé par M. Ditte ne renfermait plus de sélénium liquide; au delà il devait renfermer un système gazeux homogène.

(1) P. Duhem, *Travaux et mémoires des Facultés de Lille*, n° 8, p. 189.

Digitized by Google

Pour se rendre compte de la valeur de ces explications, il fallait, d'une part, étudier la vitesse de refroidissement du sélénium liquide préalablement porté à une température voisine de son point d'ébullition. Nous avons pu constater de cette façon qu'à aucune température la chaleur spécifique du sélénium liquide ne subit de variation brusque appréciable.

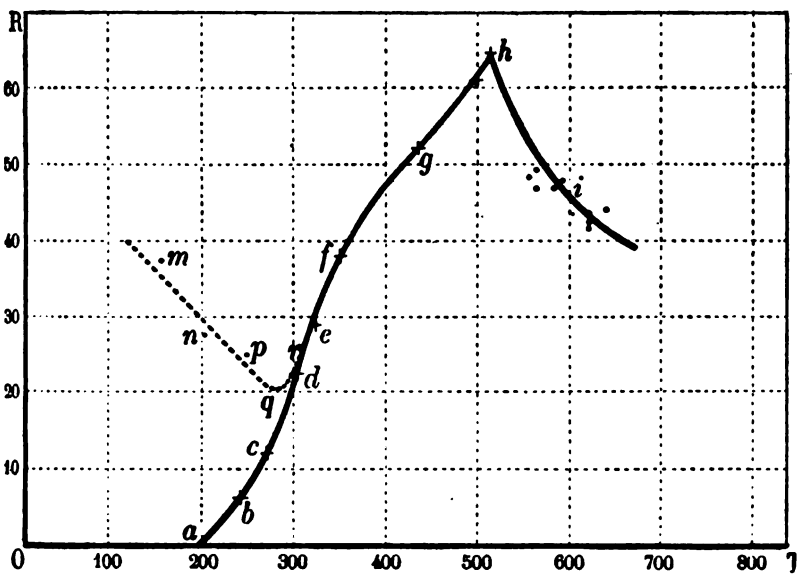


FIG. 2.

Il fallait, d'autre part, reprendre avec des masses suffisantes de sélénium l'étude de la formation directe de l'hydrogène sélénié aux températures supérieures à 500°.

Au début de cette étude, nous avons pu observer ce fait, déjà signalé par M. Ditte, que le sélénium fondu dans un mélange d'acide sélénhydrique et d'hydrogène roche par refroidissement.

M. Ditte, en signalant cette curieuse propriété du sélénium, ajoute : « Le sélénium doit donc dissoudre pendant qu'il est liquide une notable quantité de l'un ou l'autre gaz qui s'échappe d'une manière brusque au moment de la solidification. »

Digitized by Google

Nous avons pu montrer que le sélénium liquide dissout une masse notable d'acide sélénhydrique, qu'il abandonne ensuite au moment de la solidification.

Ce fait constitue une cause d'erreur dans la méthode du refroidissement brusque employée par M. Ditte. Cette méthode ne donne pas alors la composition du mélange gazeux contenu dans le tube à la température de l'expérience, mais la composition d'un mélange beaucoup plus riche en hydrogène sélénié.

On peut rendre cette cause d'erreur négligeable en mettant dans les tubes une masse de sélénium assez grande, il est vrai, pour que le système renferme à toutes les températures un excès de sélénium liquide, mais assez petite pour pouvoir négliger la masse gazeuse qu'elle dissout devant celle qui se trouve dans le tube.

En opérant de cette manière, nous avons pu soumettre à des vérifications précises la théorie de la formation et de la dissociation de l'acide sélénhydrique.

Le premier Chapitre de notre travail est consacré à l'étude du phénomène de rochage du sélénium.

Dans les autres Chapitres nous reprenons l'étude complète de la formation et de la dissociation de l'acide sélénhydrique en nous plaçant dans les conditions que nous venons d'indiquer.

Après avoir décrit les appareils que nous avons employés et les procédés expérimentaux, nous insistons sur les résultats, qui sont très différents selon que la température des expériences est supérieure à 320° ou est inférieure à cette valeur.

Au-dessus de 320°, pour une même valeur de la température, on arrive à une même composition limite du mélange gazeux, soit que l'on parte d'hydrogène et de sélénium, soit que l'on parte d'un mélange gazeux plus riche en acide sélénhydrique. Nous avons pour chaque valeur de la température un équilibre chimique parfaitement déterminé. L'étude de ces *états de véritable équilibre* est l'objet de la première Partie du présent travail.

Digitized by Google

Nous indiquons brièvement l'exposé de la théorie de la dissociation dont les conséquences sont entièrement d'accord avec les résultats de l'étude expérimentale précédente. Les nombres trouvés nous permettent de faire deux applications des formules auxquelles conduit l'étude thermodynamique :

Première application. — Détermination de la température à laquelle la dissociation de l'acide sélénhydrique est minima.

Deuxième application. — Recherche de la chaleur de formation de l'hydrogène sélénié à chaque température, à partir du sélénium liquide et de l'hydrogène gazeux.

L'étude de l'influence de la pression occupe un Chapitre spécial dans lequel nous décrivons le procédé expérimental très simple qui nous a permis d'introduire, dans des tubes scellés en verre, de l'hydrogène sous une pression allant jusqu'à six atmosphères.

Aux températures inférieures à 320°, la combinaison directe et la décomposition conduisent, pour une même valeur de la température, à des compositions limites différentes.

La discussion des résultats nous conduit à parler des *faux équilibres chimiques* qui ont une étroite analogie avec les équilibres des systèmes mécaniques où l'on tient compte du frottement; à ces faux équilibres est consacrée la seconde Partie de notre travail.

Enfin l'ensemble des résultats permet de se rendre compte de ce qui doit se passer dans un tube dont tous les points ne sont pas à la même température. Nous donnons, dans un dernier Chapitre, les résultats expérimentaux concernant les tubes partiellement chauffés.

Ce travail a été fait à la Faculté des Sciences de Lille.

Je suis heureux d'exprimer ici ma gratitude à mon maître M. Duhem, professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, pour les marques d'estime et d'affectueuse bienveillance qu'il m'a prodiguées. Je lui dois la plus vive reconnaissance pour la direction qu'il a donnée à mes études, l'intérêt qu'il n'a

Digitized by Google

cessé de porter à mes travaux et les nombreux conseils dont il a bien voulu m'honorer.

J'adresse un souvenir reconnaissant à mes anciens maîtres MM. Willm, Damien et Buisine, professeurs à la Faculté des Sciences de Lille, pour le bienveillant accueil que j'ai reçu dans leurs laboratoires.

Digitized by Google

PREMIÈRE PARTIE

LES ÉQUILIBRES VÉRITABLES

CHAPITRE PRÉLIMINAIRE

Absorption de l'Hydrogène sélénié par le Sélénium liquide à haute température.

Après avoir chauffé pendant plusieurs heures vers 500° un tube scellé (10 à 15 centimètres cubes) renfermant de l'hydrogène et une masse notable de sélénium (plusieurs grammes), on le retire brusquement du fourneau au moyen d'un fil de fer auquel il est attaché et on le laisse reprendre la température ordinaire en le maintenant immobile dans l'air ambiant.

On observe, pendant la durée très courte du refroidissement, les phénomènes suivants :

La surface libre du sélénium liquide reste d'abord parfaitement brillante pendant quelques instants ; puis elle devient le siège d'un dégagement gazeux ; le liquide semble entrer en ébullition ; la température baissant, le dégagement gazeux devient de plus en plus pénible ; finalement quand le sélénium arrive à l'état pâteux, quelques bulles viennent encore crever à la surface, elles soulèvent la couche extérieure déjà solidifiée, projetant ainsi un peu de sélénium solide au dehors.

Le dégagement de ces dernières bulles produit le phénomène du rochage que M. Ditte avait observé.

D'autres observations nous ont permis de faire voir que le gaz absorbé par le sélénium liquide, dans les conditions indi-

Digitized by Google

quées plus haut, renferme de grandes proportions d'acide sélénhydrique.

Après avoir brisé un morceau de sélénium préalablement chauffé dans l'hydrogène, nous avons comparé la cassure à celle du sélénium qui a été simplement fondu à l'air et refroidi rapidement. Tandis que cette dernière est parfaitement lisse et brillante, l'autre est rugueuse, et en l'examinant attentivement, on voit, même à l'œil nu, des cavités sphériques dont la surface interne est parfaitement brillante. Avec un microscope à faible grossissement ou simplement avec une loupe on voit un nombre considérable de ces petites cavités.

En pulvérisant un morceau de sélénium qui a été préalablement chauffé en vase clos en présence d'hydrogène, on met en liberté le gaz que les cavités dont nous venons de parler peuvent renfermer. Si l'on fait cette opération, on perçoit très nettement l'odeur caractéristique de l'acide sélénhydrique. L'expérience réussit aussi bien si l'on emploie un morceau de sélénium qui a été conservé très longtemps à l'air (un an par exemple) après avoir été retiré du tube scellé où on l'a chauffé en présence d'hydrogène.

Du sélénium qui a été simplement fondu à l'air, puis refroidi rapidement, ne donne rien de semblable.

Au lieu de pulvériser le sélénium à l'air libre, faisons cette opération sous l'eau; immédiatement ce liquide rougit, ce qui n'a pas lieu avec du sélénium qui n'a pas subi l'action de l'hydrogène. Dans le premier cas l'hydrogène sélénié, mis en liberté par l'acte de la pulvérisation, a été retenu par l'eau, et la solution, sous l'action de l'oxygène de l'air, a mis du sélénium en liberté, d'après la réaction :

$$H^2Se + O = H^2O + Se,$$

d'où la coloration rouge observée.

Cette dernière expérience permet même de se faire une idée de la quantité de gaz hydrogène sélénié qu'une masse donnée de sélénium peut retenir en se solidifiant, après avoir été chauffée dans l'hydrogène. Il suffit pour cela de doser la quan-

Digitized by Google

tité de sélénium précipité par l'action simultanée de l'eau et de l'air sur le sélénium pulvérisé.

Ce dosage se trouve facilité par ce fait que le sélénium précipité est une poudre rouge qui reste facilement en suspension dans l'eau, tandis que le sélénium noir pulvérisé sous l'eau demeure au fond du vase. On sépare le liquide par décantation et on y fait passer, pendant quelques heures, un courant d'air de manière à oxyder complètement l'acide sélénhydrique et à précipiter, par le fait, tout le sélénium.

Il suffit, ensuite, de chauffer le liquide au voisinage de 100° pour rassembler tout le sélénium sous forme d'une poudre noire; on recueille celle-ci sur un filtre et l'on sèche à 100°. Très souvent, dans ces conditions, on peut détacher le sélénium du filtre et en faire une pesée directe; on évite ainsi l'emploi d'un filtre taré.

Un centimètre cube d'hydrogène sélénié à 0° sous la pression normale, renfermant $0^{gr},003552$ de sélénium, en divisant le poids trouvé exprimé en grammes, par le nombre 0,003552, on aura en centimètres cubes le volume d'hydrogène sélénié correspondant.

Voici les résultats de quelques expériences.

Nous représenterons :

Par P le poids de sélénium employé,

Par θ la durée de chauffe,

Par T la température de l'expérience,

Par π le poids de sélénium précipité par l'eau,

Par V le volume gazeux renfermé dans le tube,

Par v le volume d'hydrogène pur,

Par ω le volume d'hydrogène sélénié correspondant au poids π de sélénium, c'est-à-dire le volume du gaz absorbé et retenu par le sélénium.

1re Expérience.

$P = 10^{gr}$ $\quad \theta = 8^h$ $\quad T = 590°$ $\quad \pi = 0^{gr},0155$

$V = 4^{cc},3$ $\quad v = 2^{cc},4$

$\omega = 2^{cc},38$

Digitized by Google

D'après cette expérience, 1 gramme de sélénium retiendrait $0^{cc},23$ d'hydrogène sélénié.

Remarque. — Le tube retiré rapidement du fourneau a été maintenu immobile dans l'air. Pendant le refroidissement, on a observé le dégagement gazeux dont nous avons parlé plus haut.

2e Expérience.

$P = 8^{gr}$ $\quad \theta = 8^{h}$ $\quad T = 570°$ $\quad \pi = 0^{gr},0071$

$V = 5^{cc},3$ $\quad v = 3^{cc},15$

$\omega = 1^{cc},99$

D'après cette expérience, 1 gramme de sélénium retiendrait $0^{cc},25$ d'hydrogène sélénié.

Remarque. — Le tube était formé de verre très mince; on l'a refroidi très rapidement.

3e Expérience.

$P = 5^{gr}$ $\quad \theta = 9^{h}$ $\quad T = 600°$ $\quad \pi = 0^{gr},0034$

$V = 1^{cc},25$ $\quad v = 0^{cc},55$

$\omega = 0^{cc},96$

D'après cette expérience, 1 gramme de sélénium retiendrait $0^{cc},19$ d'hydrogène sélénié.

Remarque. — Le tube, était comme celui de l'expérience précédente, formé de verre très mince. On a agité le sélénium liquide pendant toute la durée du refroidissement.

4e Expérience.

$P = 1^{gr}$ $\quad \theta = 80^{h}$ $\quad T = 440°$ $\quad \pi = 0^{gr},0009$

$V = 12^{cc},3$ $\quad v = 8^{cc}$

$\omega = 0^{cc},27$

D'après cette expérience, 1 gramme de sélénium retiendrait $0^{cc},27$ d'hydrogène sélénié.

Digitized by Google

Remarque. — Le tube en verre mince présentait une partie effilée AB. Le sélénium logé dans cette partie a pris rapidement l'état solide. On apercevait des bulles gazeuses en a, a'... Nous avons pulvérisé sous l'eau la partie AB du tube de manière à absorber le gaz contenu dans ces cavités a, a'...

5e Expérience.

$$P = 2^{gr} \qquad \theta = 40^{h} \qquad T = 475^{\circ} \qquad \pi = 0^{gr},0008$$
$$V = 10^{cc},6 \qquad v = 7^{cc},9$$
$$\omega = 0^{cc},24$$

D'après cette expérience, 1 gramme de sélénium retiendrait $0^{cc},12$ d'hydrogène sélénié.

Remarque. — Le tube était placé horizontalement dans le fourneau. On l'y a laissé se refroidir très lentement (durée du refroidissement : 16 heures). Le sélénium avait roché d'une manière très nette.

6e Expérience.

$$P = 2^{gr} \qquad \theta = 10^{h} \qquad T = 515^{\circ} \qquad \pi = 0^{gr},0013$$
$$V = 11^{cc},2 \qquad v = 7^{cc},9$$
$$\omega = 0^{cc},36$$

D'après cette expérience, 1 gramme de sélénium retiendrait $0^{cc},18$ d'hydrogène sélénié.

Remarque. — Le tube était placé verticalement dans le fourneau, on l'y a laissé se refroidir très lentement.

D'après les résultats de ces expériences, la quantité d'hydrogène sélénié retenue par le sélénium solide dépend d'un grand nombre de circonstances : de la forme du tube, du mode et de la durée du refroidissement, de la quantité de sélénium employé, etc. En effet, selon que l'on donne telle ou telle forme au tube, qu'on lui imprime tel ou tel mouvement pen-

Digitized by Google

dant le refroidissement, que ce refroidissement est plus ou moins rapide, on facilite plus ou moins le départ des bulles gazeuses que peut retenir le sélénium en se solidifiant.

Si l'on admet que le gaz que l'on voit se dégager pendant le refroidissement du sélénium liquide a la même composition que celui qui est emprisonné dans le sélénium solidifié, on peut dire que ce gaz renferme sûrement de l'acide sélénhydrique.

Les expériences précédentes ne prouvent pas que le gaz en question ne renferme pas d'hydrogène.

Relativement à la composition de ce gaz, il est permis de faire plusieurs hypothèses. On peut supposer qu'il a la même constitution que le mélange gazeux en présence duquel le sélénium liquide a été chauffé, ou qu'il renferme une proportion plus forte d'hydrogène pur ou qu'il en renferme une proportion plus faible.

Dans le premier cas, la composition du mélange gazeux que renferme l'appareil ne sera pas troublée par le dégagement gazeux dont le sélénium liquide est le siège pendant le refroidissement brusque. Dans les deux autres cas au contraire, elle sera modifiée et il est facile de voir dans quel sens.

Désignons par m_1 la masse d'hydrogène pur contenue dans le tube à la température de l'expérience, par m_2 la masse d'hydrogène sélénié.

Supposons que la masse gazeuse qui se dégage du sélénium liquide pendant le refroidissement contienne de l'hydrogène et de l'acide sélénhydrique et soient M_1 et M_2 les masses de gaz.

En admettant que pendant la durée très courte du refroidissement brusque l'hydrogène sélénié ne se décompose pas sensiblement, on a finalement dans l'appareil

une masse	$M_1 + m_1$	d'hydrogène pur
et une masse	$M_2 + m_2$	d'acide sélénhydrique.

1° Le gaz dégagé, que j'appellerai g, peut avoir la même

Digitized by Google

composition que le gaz G renfermé dans le tube à la température de l'expérience. Dans ce cas, on a

$$\frac{M_2}{M_1} = \frac{m_2}{m_1};$$

par suite

$$\frac{M_2}{M_1} = \frac{M_2 + m_2}{M_1 + m_1}. \tag{1}$$

Ceci exprime que la composition du mélange gazeux, après complet refroidissement du tube, est la même que celle du mélange que l'appareil renferme à la température de l'expérience.

2° Le gaz g renferme par exemple une plus forte proportion d'hydrogène pur que le gaz G. On a alors

$$\frac{M_2}{M_1} > \frac{m_2}{m_1};$$

par suite

$$\frac{M_2}{M_1} > \frac{M_2 + m_2}{M_1 + m_1}. \tag{2}$$

Cette inégalité montre que la composition du mélange gazeux, après refroidissement complet du tube, diffère de celle du mélange G. Il renferme une plus grande proportion d'hydrogène pur que ce mélange G.

3° Enfin, si le gaz g renferme une plus forte proportion d'acide sélénhydrique que le gaz G, on a

$$\frac{M_2}{M_1} < \frac{m_2}{m_1}$$

et

$$\frac{M_2}{M_1} < \frac{M_2 + m_2}{M_1 + m_1}. \tag{3}$$

On trouvera d'après cela, après refroidissement complet de l'appareil, plus d'hydrogène sélénié dans le mélange gazeux qu'à la température de l'expérience.

Digitized by Google

Il est facile, quand on emploie de grandes masses de sélénium, de déterminer la composition du mélange gazeux contenu dans l'appareil à la température de l'expérience.

Il suffit pour cela de prendre un tube présentant plusieurs étranglements A, B (*fig.* 3). On chauffe l'extrémité inférieure *c* qui renferme le sélénium; puis, tandis que *c* demeure dans le fourneau, on sépare les parties *a* et *b* au moyen du chalumeau. (Cette opération se fait facilement si l'on a eu soin d'introduire dans l'appareil de l'hydrogène sous une pression inférieure à la pression atmosphérique.) Aussitôt après avoir séparé *a* et *b*, on retire la partie *c* du fourneau et on la refroidit brusquement.

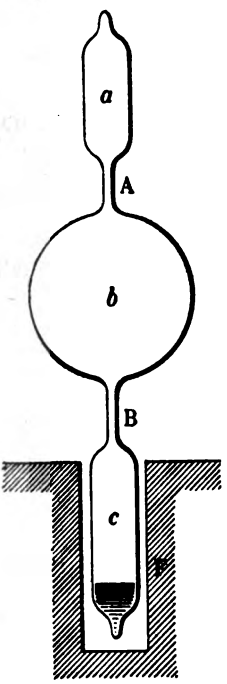


FIG. 3.

En analysant le gaz contenu dans les portions *a* et *b* de l'appareil, on peut déterminer la valeur ρ du rapport de la masse d'hydrogène sélénié à la masse totale du gaz qu'elles renferment; on a ainsi la composition du gaz que renfermait *c* à la température de l'expérience.

Une analyse semblable donne la composition du mélange gazeux que contient *c* après refroidissement brusque.

L'expérience montre que le rapport ρ dont il vient d'être question a toujours une valeur notablement plus grande dans ce dernier cas que dans le cas précédent.

Avec les notations employées plus haut, ce résultat permet d'écrire :

$$\frac{M_2 + m_2}{M_1 + m_1 + M_2 + m_2} > \frac{M_1}{M_1 + M_2},$$

ou, en simplifiant,

$$\frac{M_2}{M_1} < \frac{m_2}{m_1}.$$

Digitized by Google

On déduit de là :

$$\frac{M_2}{M_1} < \frac{M_2 + m_2}{M_1 + m_1}.$$

C'est l'inégalité (3).

L'expérience conduit donc à ce résultat : *le gaz que laisse dégager le sélénium liquide en se refroidissant renferme une plus forte proportion d'hydrogène sélénié que celui qui est contenu dans l'appareil à la température de l'expérience.* Voici les résultats de quelques expériences :

1re Expérience.

La partie *c* du tube a été chauffée pendant quatre-vingt-dix-huit heures à la température de 440°. Elle contenait 8 grammes de sélénium pur.

1° ANALYSE DU GAZ DE *a* :

V, volume total du gaz..... $8^{cc},6$
v, volume d'hydrogène pur..... 5 ,65

$$\rho = \frac{M_2}{M_1 + M_2} = 0{,}343.$$

2° ANALYSE DU GAZ DE *b* :

V, volume total du gaz..... $128^{cc},2$
v, volume d'hydrogène pur ..... 84 ,0

$$\rho = 0{,}345.$$

Remarque. — Nous avons donné à *b* un grand volume, de manière à pouvoir négliger la petite quantité d'acide sélénhydrique qui est décomposée par la chaleur de la flamme du chalumeau.

Cette quantité d'acide sélénhydrique décomposé par la chaleur de la flamme du chalumeau doit être extrêmement faible, étant donné que l'on obtient à peu près le même résultat en analysant le gaz de *a* et le gaz de *b*. Les volumes de ces deux parties de l'appareil sont cependant bien différents; ils sont entre eux dans le rapport de 1 à 16.

Digitized by Google

3° ANALYSE DU GAZ DE *c* :

V, volume total du gaz..... $7^{cc},05$
v, volume d'hydrogène pur ..... 4 ,15
$\rho = 0,411.$

Remarque. — Un fil de fer que l'on avait fixé dès le début de l'expérience à la partie *c* de l'appareil a permis de la retirer rapidement du fourneau pour la refroidir brusquement.

2e Expérience.

La partie *c* du tube a été chauffée pendant huit heures à la température de 510°. Elle contenait 6 grammes de sélénium pur.

1° ANALYSE DU GAZ DE *a* :

V, volume total du gaz..... $7^{cc},7$
v, volume d'hydrogène pur ..... 4 ,65
$\rho = 0,397.$

2° ANALYSE DU GAZ DE *b* :

V, volume total du gaz..... $97^{cc},8$
v, volume d'hydrogène pur ..... 58 ,6
$\rho = 0,410.$

3° ANALYSE DU GAZ DE *c* :

V, volume total du gaz..... $9^{cc},45$
v, volume d'hydrogène pur ..... 4 ,95
$\rho = 0,476.$

Remarque. — Aussitôt après avoir retiré la partie *c* du fourneau, on l'a saisie par les deux extrémités avec une pince en bois. On a pu ainsi agiter le tube pendant toute la durée du refroidissement et faciliter le départ du gaz renfermé dans le sélénium liquide.

3e Expérience.

La partie *c* du tube a été chauffée pendant cent quarante-quatre heures à la température d'ébullition du mercure, 350° environ ; elle renfermait 6 grammes de sélénium.

Digitized by Google

1° ANALYSE DU GAZ DE *a* :

V, volume total du gaz..... $8^{cc},05$
v, volume d'hydrogène pur..... .. 6 ,00
$\rho = 0,254.$

2° ANALYSE DU GAZ DE *b* :

V, volume total du gaz..... $87^{cc},2$
v, volume d'hydrogène pur ..... 65 ,3
$\rho = 0,251.$

3° ANALYSE DU GAZ DE *c* :

V, volume total du gaz..... $7^{cc},55$
v, volume d'hydrogène pur ..... 5 ,45
$\rho = 0,278.$

Remarque. — Le tube a été refroidi de la même façon que dans l'expérience précédente.

Toutes les expériences que nous avons faites nous ont donné des résultats analogues.

Il est donc bien établi maintenant que, quelle que soit la température de l'expérience, le gaz absorbé par le sélénium liquide chauffé en présence d'hydrogène et d'acide sélénhydrique contient une plus forte proportion d'hydrogène sélénié que ce dernier mélange.

CONSÉQUENCES. — 1° Il résulte évidemment des expériences précédentes que si, après avoir maintenu à une même température fixe pendant un temps suffisamment long des tubes scellés renfermant du sélénium et de l'hydrogène, on les refroidit brusquement, la composition du mélange gazeux après refroidissement complet devra dépendre de la masse de sélénium employé, du mode et de la durée du refroidissement, de la forme du tube, etc.; en un mot, de toutes les circonstances qui influent sur la quantité de gaz que le sélénium laisse dégager avant de prendre l'état solide.

Supposons que les tubes employés aient même forme,

Digitized by Google

même volume, qu'on les porte à la même température, puis qu'on les refroidisse de la même manière; supposons qu'ils renferment initialement la même masse d'hydrogène pur, mais des masses différentes de sélénium.

On peut admettre qu'à la température de l'expérience le gaz contenu dans ces différents tubes a la même composition. (Nous justifierons plus tard cette hypothèse.)

On peut de même supposer que le gaz qui se dégage du sélénium pendant le refroidissement brusque a la même composition dans les différents appareils.

$\frac{M_2}{M_1}$ a la même valeur pour les différents tubes;

$\frac{m_2}{m_1}$ a aussi la même valeur pour les différents tubes.

L'analyse donne pour l'un d'eux

$$\rho = \frac{M_2 + m_2}{M_1 + m_1 + M_2 + m_2},$$

pour un autre

$$\rho' = \frac{M'_2 + m'_2}{M'_1 + m'_1 + M'_2 + m'_2}$$

et l'on a les relations

$$\frac{M_2}{M_1} = \frac{M'_2}{M'_1} = \ldots \quad \text{ou} \quad M'_1 = \frac{1}{K} M_1 \quad M'_2 = \frac{1}{K} M_2$$

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{m'_2}{m'_1} = \ldots \quad \text{ou} \quad m'_1 = K' m_1 \quad m'_2 = K' m_2$$

Si le second tube renferme plus de sélénium que le premier, il y aura à la température de l'expérience plus de gaz absorbé, il en restera moins dans l'appareil et l'on aura

$$K > 1.$$

La quantité de gaz que le sélénium laisse degager en se solidifiant est, toutes choses égales, plus grande dans le second appareil que dans le premier. Donc

$$K' > 1.$$

Digitized by Google

Pour les deux systèmes le rapport $R = \frac{M_2}{M_1 + M_2}$ a la même valeur. (Nous verrons pourquoi dans la suite.)

Formons les différences $\rho - R$, $\rho' - R$:

$$\rho - R = \frac{M_1 m_2 - M_2 m_1}{(M_1 + M_2)[M_1 + M_2 + m_1 + m_2]},$$

$$\rho' - R = \frac{M_1 m_2 - M_2 m_1}{(M_1 + M_2)\left[\frac{M_1 M_2}{KK'} + m_1 + m_2\right]}.$$

On voit de suite que $\rho' - R > \rho - R$.

Par suite $\rho' > \rho$.

On déduit de là la conséquence suivante :

Si deux tubes scellés, chauffés de la même manière, puis refroidis brusquement de la même façon, renferment initialement la même masse d'hydrogène et une masse différente de sélénium, celui qui renferme une masse plus considérable de ce dernier élément contient, après refroidissement brusque, une proportion plus forte d'hydrogène sélénié.

Voici les résultats de quelques expériences. Ils vérifient nettement cette conséquence.

1re SÉRIE (TEMPÉRATURE 570°).

Tous les tubes ont été chauffés pendant quatre heures vers 570°. On les a refroidis brusquement en les faisant tourner dans l'air.

1° Poids de sélénium	12gr
Volume total du gaz.....	8cc,4
Volume d'hydrogène pur	2cc,65

En désignant par ρ le rapport de la pression partielle de l'hydrogène sélénié à la pression totale du gaz :

$$\rho = 0{,}684.$$

2° Poids de sélénium	5gr
Volume total du gaz.....	8cc
Volume d'hydrogène pur	4cc,15

$$\rho = 0{,}481.$$

Digitized by Google

3° Poids de sélénium 2gr,5
Volume total du gaz..... 7cc,8
Volume d'hydrogène pur..... 4cc,25
$\rho = 0,455.$

4° Poids de sélénium 1gr,25
Volume total du gaz..... 8cc,2
Volume d'hydrogène pur..... 4cc,75
$\rho = 0,420.$

5° Poids de sélénium 0gr,5
Volume total du gaz..... 8cc,4
Volume d'hydrogène pur..... 4cc,9
$\rho = 0,416.$

6° Poids de sélénium..... 0gr,2
Volume total du gaz 11cc,6
Volume d'hydrogène pur 6cc,85
$\rho = 0,411.$

7° Poids de sélénium 0gr,1
Volume total du gaz..... 6cc,8
Volume d'hydrogène pur 4cc,05
$\rho = 0,407.$

2e SÉRIE (TEMPÉRATURE 550°).

Tous les tubes ont été chauffés pendant huit heures vers 550°. On les a refroidis brusquement en les faisant tourner dans l'air.

1° Poids de sélénium 10gr
Volume total du gaz..... 6cc,3
Volume d'hydrogène pur..... 2cc,68
$\rho = 0,574.$

2° Poids de sélénium 5gr
Volume total du gaz..... 6cc,5
Volume d'hydrogène pur..... 2cc,68
$\rho = 0,467.$

3° Poids de sélénium 2gr
Volume total du gaz..... 5cc,9
Volume d'hydrogène pur..... 3cc,42
$\rho = 0,420.$

Digitized by Google

4° Poids de sélénium	$0^{gr},5$
Volume total du gaz	$6^{cc},3$
Volume d'hydrogène pur.....	$3^{cc},74$
$\rho = 0,406.$	
5° Poids de sélénium	$0^{gr},2$
Volume total du gaz	$8^{cc},5$
Volume d'hydrogène pur.....	$5^{cc},05$
$\rho = 0,406.$	

AUTRE CONSÉQUENCE. — Si l'on emploie une masse suffisamment faible de sélénium, les quantités M_1 et M_2 peuvent être négligées devant M_1 et M_2. Il résulte que dans ces conditions ρ diffère extrêmement peu de R.

Quand la masse de sélénium est très faible, la composition du gaz après refroidissement brusque diffère extrêmement peu de celle du gaz considéré à la température de l'expérience.

Les résultats des expériences 5, 6 et 7 de la première série, 4 et 5 de la seconde série montrent en outre que, dans ces conditions, la composition finale du mélange gazeux est indépendante de la masse d'hydrogène introduite tout d'abord dans le tube.

Digitized by Google

CHAPITRE PREMIER

Influence de la température sur la formation directe de l'Hydrogène sélénié. — Méthodes expérimentales.

Les résultats des expériences relatives à l'absorption de l'hydrogène sélénié par le sélénium liquide nous ont conduit à reprendre dans des conditions particulières l'étude de l'influence de la température sur la formation directe de l'acide sélénhydrique.

Pour faire cette étude, on chauffe en tube scellé du sélénium et de l'hydrogène pendant un temps suffisamment long; au bout de ce temps, on détermine après refroidissement brusque la quantité d'hydrogène sélénié que le tube renferme.

D'après ce que nous avons vu (Chapitre préliminaire) on n'a pas de cette façon la quantité d'hydrogène sélénié qui se trouvait dans l'appareil à la température de l'expérience, mais cette quantité augmentée de la masse du même gaz que le sélénium a dégagé en reprenant l'état solide.

Or, ce qu'il importe de connaître, c'est précisément la composition du mélange gazeux à la température de l'expérience; c'est pourquoi nous avons repris l'étude de l'influence de la température sur la formation de l'hydrogène sélénié, en employant le moins possible de sélénium. Dans ces conditions la masse de gaz mise en liberté par le sélénium en se solidifiant est négligeable devant celle qui se trouve dans l'appareil à la température de l'expérience.

Nous avons employé toutefois des masses suffisantes de sélénium pour que, à la température de l'expérience, il reste un peu de sélénium liquide dans le tube; si cette dernière

Digitized by Google

condition n'était pas réalisée, on aurait affaire au système homogène : hydrogène, hydrogène sélénié, vapeur de sélénium, dont les lois d'équilibre sont différentes de celles que nous nous proposons d'étudier.

§ 1. — *Préparation des tubes scellés.*

Le sélénium employé doit être pur. — Celui que l'on trouve dans le commerce est loin de satisfaire à cette condition; il contient généralement assez de soufre pour ne donner que de l'acide sulfhydrique quand on le chauffe en vase clos avec de l'hydrogène.

Pour purifier le sélénium, nous avons employé le procédé suivant : Le corps est transformé en acide sélénieux par dissolution dans l'acide nitrique pur: la solution est évaporée à sec et le résidu sublimé. On place pour cela la substance dans une capsule de porcelaine sur laquelle on renverse un creuset en terre percé d'un trou; en chauffant la capsule on obtient dans le creuset de magnifiques aiguilles blanches d'anhydride sélénieux. On les dissout dans l'eau. Comme les cristaux peuvent retenir des traces d'acide sulfurique, on ajoute un peu d'eau de baryte jusqu'à ce que le précipité, formé d'abord, se redissolve. Enfin la solution filtrée est traitée à chaud par le gaz sulfureux dans un appareil où l'on n'emploie que des bouchons de liège. Le sélénium précipité est pulvérisé et lavé un grand nombre de fois à l'eau distillée; il est ensuite séché et enfin fondu.

L'hydrogène doit également être pur. — Nous l'avons préparé en faisant agir l'acide chlorhydrique pur du commerce, étendu de son volume d'eau distillée, sur le zinc distillé pur du commerce. Le gaz passait dans un premier flacon laveur contenant une solution de bichromate de potassium additionnée d'acide sulfurique, dans un second flacon laveur contenant une solution acide de permanganate de potassium et dans un tube de

Digitized by Google

cuivre rouge contenant de la toile métallique de cuivre; ce tube était maintenu au rouge sombre.

Le gaz se desséchait en passant sur de la ponce sulfurique, sur de la potasse en morceaux et enfin sur de l'acide phosphorique vitreux.

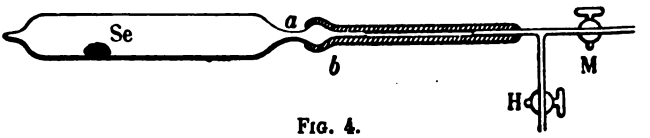


Fig. 4.

Toutes les parties de l'appareil étaient réunies par des caoutchoucs à vide recouverts d'un vernis formé de colophane et de sulfure de carbone. Les bouchons du tube de cuivre étaient refroidis par un courant d'eau.

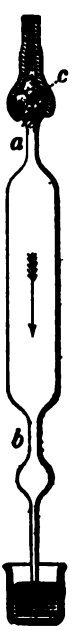


Fig. 5.

Les tubes étaient en verre peu fusible, d'épaisseur très faible. Pour les remplir d'hydrogène sous une pression peu différente de la pression de l'atmosphère, nous avons employé les deux procédés suivants :

Le tube renfermant le sélénium (*fig.* 4) était fermé à l'une de ses extrémités; l'autre communiquait, au moyen d'un tube à trois branches, soit avec l'appareil producteur d'hydrogène, soit avec une trompe à mercure.

On faisait le vide dans l'appareil, puis on y laissait rentrer de l'hydrogène. Après avoir répété cinq ou six fois cette double opération, on fermait le tube en *a* au moyen du chalumeau.

L'appareil était réuni au tube à trois branches par un caoutchouc à vide.

On peut aussi réunir directement le tube à l'appareil producteur d'hydrogène et y faire passer le gaz pendant très longtemps. Le tube est fixé verticalement et l'extrémité inférieure (*fig.* 5) plonge dans un bain de mercure. Au bout de quelques heures on ferme le tube en *a*, puis en *b*, à l'aide du chalumeau.

Digitized by Google

Le tube de caoutchouc qui, dans les deux procédés, réunit le tube de verre à l'appareil à hydrogène a été auparavant maintenu pendant quelque temps dans une lessive chaude de potasse, ensuite lavé et séché. On l'a ainsi débarrassé des particules de soufre qu'il pouvait contenir. Pour plus de sûreté on a introduit chaque fois dans la partie renflée *c* du tube un tampon de coton que le gaz était forcé de traverser.

Voici quelques résultats d'expérience qui montrent bien la nécessité d'éliminer de l'appareil toute trace de soufre :

1re Expérience.

Tube chauffé pendant soixante heures à la température de 450°.

Il renfermait $0^{gr},05$ de sélénium pur.

Le volume total V du gaz renfermé dans le tube après refroidissement brusque était $10^{cc},2$.

Le rapport R de la pression partielle du gaz absorbable par la potasse à la pression totale était 0,362.

Ce tube ne renfermait pas de soufre.

2e Expérience.

Le tube a été chauffé dans les mêmes conditions que le précédent; il renfermait $0^{gr},5$ de sélénium pur et ne contenait pas de soufre.

$$V = 11^{cc},25,$$
$$R = 0,364.$$

3e Expérience.

Chauffé dans les mêmes conditions, le tube contenait $0^{gr},5$ de sélénium pur. Le caoutchouc employé pour réunir l'appareil à hydrogène au tube considéré n'avait pas été lavé à la potasse et l'on n'avait pas mis en *c* de tampon de coton.

$$V = 10^{cc},85,$$
$$R = 0,382.$$

Digitized by Google

4e Expérience.

Le tube, chauffé comme les précédents, renfermait $0^{gr},05$ de sélénium pur et $0^{gr},001$ de soufre environ.

$$V = 12^{cc},9,$$
$$R = 0,45.$$

5e Expérience.

Chauffé encore comme les précédents, l'appareil renfermait $0^{gr},05$ de sélénium et $0^{gr},01$ de soufre.

$$V = 12^{cc},7,$$
$$R = 0,724.$$

Enfin, les tubes de verre ont été préalablement lavés à l'eau régale, à l'acide nitrique et à l'eau distillée.

§ 2. — *Chauffage des tubes.*

Pour les températures inférieures à 300°, nous avons employé un grand bain d'huile chauffé par une couronne de huit becs Bunsen. Les tubes (*fig.* 6) sont placés dans des étuis en fer vissés au couvercle du bain. Fixé à l'extrémité d'un fil de fer, le tube de verre est placé entre deux couches d'amiante; l'orifice de l'étui est lui-même bouché par un tampon d'amiante.

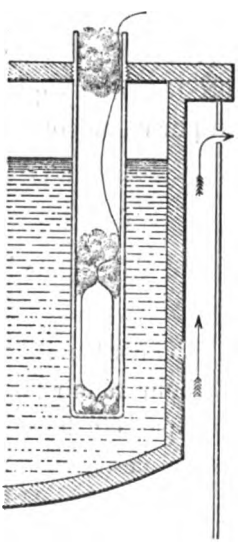


FIG. 6.

Dix étuis sont ainsi fixés dans le couvercle du bain d'huile; en en réservant un pour le thermomètre et un autre pour le régulateur de température, on voit que l'on peut faire huit expériences en même temps.

Le régulateur de température est

Digitized by Google

un régulateur à mercure. Le gaz, avant d'arriver dans cet appareil, passe d'abord dans un régulateur de pression (système Moitessier). Le bain d'huile est entouré d'un cylindre en tôle percé de trous à la partie supérieure; de cette façon, l'air chaud circule entre ce cylindre et la paroi du bain, et il y a moins de chaleur perdue. Malgré les brusques variations de la pression du gaz d'éclairage, la température du bain a conservé une valeur remarquablement constante.

Certains tubes ont été maintenus à la température de 350° dans la vapeur du mercure bouillant; d'autres ont été portés à la température de 440° dans la vapeur du soufre bouillant.

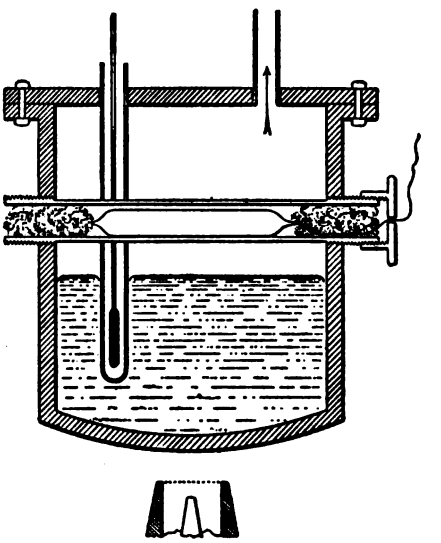


FIG. 7.

Le mercure était porté à l'ébullition dans un fourneau cylindrique en fonte, chauffé au moyen d'un bec Berzelius (*fig.* 7).

Un tube horizontal en fer, dont l'axe coïncide avec le diamètre d'intersection du fourneau, contient le tube scellé. Celui-ci est disposé entre deux tampons d'amiante. Les extrémités du tube de fer sont fermées par des bouchons à vis.

Un étui fixé dans le couvercle du bain permet de prendre la température.

Pour les températures comprises entre 300° et 500°, j'ai employé un fourneau identique au précédent que j'ai rempli complètement soit de sable, soit de limaille de fer.

Ne pouvant plus y adjoindre un régulateur à mercure, j'ai construit un régulateur à air extrêmement sensible. Un réser-

Digitized by Google

voir A (*fig.* 8), rempli d'air sec, communique, d'une part, avec l'atmosphère par un tube capillaire *ab*, et, d'autre part, avec un tube vertical assez large *cd* au moyen d'un second tube capillaire *mn* soudé au premier. Dans la courbure *n* on place du mercure. Le gaz est amené par un tube G dont l'extrémité inférieure, taillée en biseau, se trouve près de la surface du mercure; il s'échappe par la tubulure latérale B. Le réservoir A étant placé dans le fourneau, on chauffe celui-ci au moyen d'une lampe à gaz reliée à la tubulure B. Quand on a atteint à peu près la température à laquelle on veut maintenir le fourneau, on ferme l'orifice *a*. La température continue à croître pendant quelques instants, puis se fixe à une valeur à peu près invariable; le ménisque dans le tube *d* a alors une position bien déterminée.

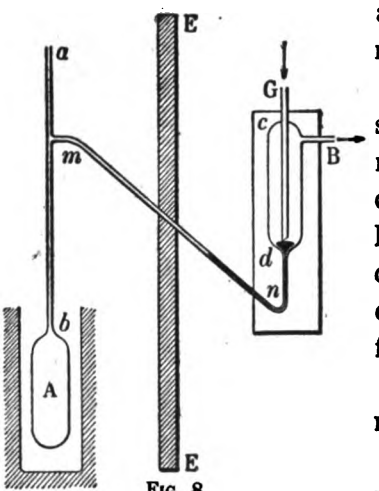


FIG. 8.

Cet appareil, beaucoup plus sensible que les régulateurs à mercure ordinaires, fonctionne de la même façon que ceux-ci. En adjoignant à ce régulateur de température un régulateur de pression, la température du fourneau varie très peu.

Dans nos expériences, la variation n'a pas dépassé 6°.

Les tubes scellés ont été portés aux températures supérieures à 500° au moyen d'un bain de plomb chauffé par huit becs de gaz. Nous avons employé, dans ce cas, uniquement un régulateur de pression.

§ 3. — *Mesure des températures.*

La mesure des températures inférieures à 350° ne présente aucune difficulté.

Digitized by Google

Pour les températures supérieures, j'ai employé soit le petit thermomètre à air de M. Berthelot (1), soit la pince thermoélectrique (platine, platine rhodié) de M. Le Chatelier. Les deux fils de la pince (*fig.* 9), soudés en P, sont contenus respectivement dans deux tubes en terre *a* et *b*, puis dans deux tubes en verre A et B. Ils sont soudés en α et β aux fils de cuivre qui relient la pince au galvanomètre. Les soudures α et β sont placées dans un tube, à côté d'un thermomètre T; le tube est lui-même plongé dans l'eau. De cette façon, on peut à chaque instant connaître approximativement la température des soudures α et β.

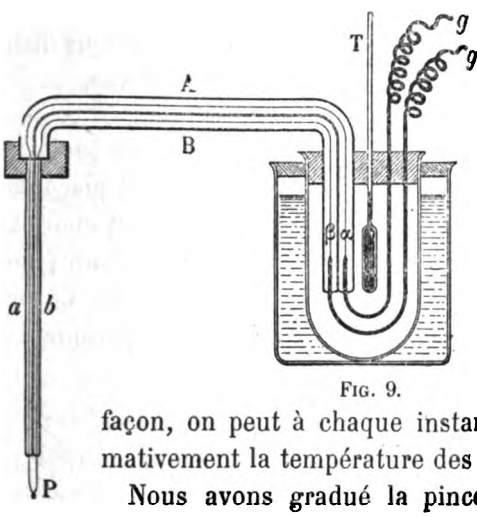


FIG. 9.

Nous avons gradué la pince en maintenant les soudures α et β à 0° et en portant successivement la soudure P dans la glace fondante 0°, la vapeur d'eau bouillante 100°, la vapeur de mercure 358°, la vapeur de soufre 448° et la vapeur de sélénium 665°. Nous avons ainsi pu tracer une courbe donnant la température de la soudure P en fonction de la déviation de l'aiguille du galvanomètre.

En réalité, au moment d'une mesure, on ne s'astreint pas à maintenir les soudures α et β à la température 0°. La température indiquée par le thermomètre T permet de faire la correction nécessaire.

Il suffit de construire une courbe donnant les déviations de l'aiguille du galvanomètre quand, la soudure P étant maintenue à une température invariable, on fait varier la tempéra-

(1) Berthelot, *Essai de Mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, t. I.

Digitized by Google

ture des soudures α et β à partir de 0°. A la température $t°$ qu'on lit sur le thermomètre T correspond une déviation δ que l'on ajoute à la déviation Δ de l'aiguille du galvanomètre; c'est la température correspondant dans la première courbe à la déviation $D = \Delta + \delta$, qui est la température cherchée.

Dans les limites où nous avons pu employer en même temps le pyromètre à gaz et la pince thermoélectrique, ces deux instruments nous ont donné des nombres très concordants.

Remarque. — Il ne suffisait pas de déterminer seulement la température de l'endroit où le tube scellé était placé dans le fourneau, il fallait encore s'assurer que dans cet endroit le tube avait la même température en tous ses points; nous verrons l'importance de cette précaution dans le Chapitre relatif à l'étude de la formation de l'acide sélénhydrique dans un espace inégalement chauffé.

§ 4. — *Refroidissement des tubes.*

Enfin, quand un tube a été maintenu pendant un certain temps à une température fixe, on doit le ramener brusquement à la température ordinaire; il est nécessaire de réduire le plus possible la durée de ce refroidissement brusque comme nous le verrons au Chapitre suivant.

Dans nos expériences, nous avons toujours employé des tubes de verre d'épaisseur très faible; retirés rapidement du fourneau, nous les avons refroidis en les faisant tourner dans l'air au moyen du fil de fer auquel ils étaient fixés; le refroidissement s'achevait en plongeant rapidement les tubes dans un bain de mercure froid.

§ 5. — *Analyse du gaz des tubes.*

Les tubes ramenés à la température ordinaire contiennent un mélange gazeux qu'il s'agit d'analyser. Pour cela, on ouvre

Digitized by Google

le tube sous le mercure, on fait passer le gaz qu'il contient dans une éprouvette graduée pleine de mercure; on lit le volume occupé par le gaz; on note la température et la pression barométrique. En introduisant dans l'éprouvette un peu de solution concentrée de potasse, de densité connue, on absorbe le gaz hydrogène sélénié. Une seconde lecture donne le volume d'hydrogène pur que le mélange renfermait.

1° Le mercure sur lequel on ouvre le tube doit être pur et bien sec, il doit de plus être à une température un peu supérieure à la température ambiante afin que la vapeur d'eau de l'atmosphère ne se condense pas sur sa surface. On doit opérer avec les mains propres et sèches, le tube et la pince qui sert à l'ouvrir doivent être également bien secs.

2° L'éprouvette graduée, préalablement lavée, est séchée sous une cloche à vide à côté d'un vase renfermant de l'acide sulfurique concentré. On la remplit de mercure pur et bien propre en versant ce corps préalablement chauffé vers 50 ou 60° dans un entonnoir effilé dont la pointe touche presque le fond de l'éprouvette renversée. De cette manière le mercure s'élève lentement dans l'éprouvette et la remplit complètement sans qu'il reste de bulles d'air contre les parois. L'éprouvette retournée sur le mercure est fixée à un support, on adapte à son orifice un petit entonnoir bien séché préalablement; on brise la pointe du tube scellé sous cet entonnoir, au moyen d'une pince en fer; il est alors facile de faire passer dans l'éprouvette le gaz qu'elle renferme.

3° L'éprouvette est transportée sur le mercure d'une cuve profonde; on l'enfonce verticalement et complètement dans le mercure de manière que le gaz prenne la température de ce liquide; on note cette température et aussi la pression barométrique du moment.

La lecture du nombre de centimètres cubes occupés par le gaz se fait en soulevant le tube et en amenant le niveau du mercure dans l'éprouvette dans le même plan que le niveau du liquide extérieur.

Digitized by Google

4° Au moyen d'une pipette recourbée, on fait passer dans l'éprouvette un peu d'une solution très concentrée de potasse, l'hydrogène sélénié se trouve absorbé complètement en quelques minutes. Quand on juge que tout ce gaz est absorbé, on lit le nouveau volume gazeux en prenant les mêmes précautions que précédemment pour faire prendre au gaz la température du bain de mercure.

Pour faire cette dernière lecture, on s'arrange de façon que les niveaux du mercure dans l'éprouvette et à l'extérieur soient dans un même plan horizontal. Dans ces conditions la pression du gaz est, en millimètres de mercure,

$$H - \frac{h \times \delta}{D},$$

H étant la hauteur barométrique du moment,

h la hauteur de la colonne de la solution de potasse,

δ la densité de la solution de potasse,

D la densité du mercure.

Le volume qu'occuperait le gaz sous la pression atmosphérique H à la même température est donné, en appliquant la loi de Mariotte, par la relation

$$v = V \frac{H - \frac{h\delta}{D}}{H},$$

V étant le volume lu directement.

En retranchant le volume v du volume total du gaz avant l'absorption par la potasse, on obtient le volume d'hydrogène sélénié.

On peut donc calculer le rapport de la pression de l'acide sélénhydrique à la pression totale du mélange.

Digitized by Google

CHAPITRE II

Résultats des expériences aux températures supérieures à 320°.

§ 1. — *Formation de l'acide sélénhydrique.*

Aux températures supérieures à 320° nous avons fait un grand nombre d'expériences. Nous donnerons seulement les résultats de quelques-unes d'entre elles.

P représente le poids de sélénium introduit dans le tube;

V le volume gazeux total à la pression atmosphérique;

v le volume après absorption de l'hydrogène sélénié par la potasse;

ρ le rapport de la pression partielle de l'hydrogène sélénié à la pression totale du mélange gazeux;

t le temps de chauffe.

Expériences faites à 350°.

P	V	v	ρ	t
0gr,10	7cc »	5cc,43	22,43	96 heures.
0 ,10	7 ,1	5 ,47	22,95	101 —
0 ,10	10 ,3	7 ,97	22,7	150 —
0 ,05	12 ,2	9 ,32	23,6	280 —
0 ,05	10 ,3	7 ,88	23,5	1 mois.
0 ,05	10 ,2	7 ,82	23,41	6 semaines.

Comme on le voit, à cette température, la combinaison des deux corps s'effectue très lentement; on n'est certain d'atteindre l'équilibre qu'après un temps de chauffe supérieur à deux cent cinquante heures.

Digitized by Google

A la température de 350° on peut dire que le rapport ρ a une valeur voisine de *23,4*.

Expériences faites à 380°.

0gr,05	3cc,766	2cc,7	28,3	192 heures.
0 ,06	12 ,9	9 ,25	28,39	160 —
0 ,05	7 ,35	5 ,25	28,56	160 —

La valeur du rapport ρ est à cette température voisine du nombre *28,3*.

Expériences faites à 440°.

0gr,05	8cc,8	5cc,75	34,81	50 heures.
0 ,05	10 ,625	6 ,85	35,85	50 —
0 ,05	7 ,35	4 ,8	34,69	60 —
0 ,05	10 ,4	6 ,8	34,6	80 —
0 ,05	27 »	17 ,5	35,18	140 —
0 ,05	10 ,2	6 ,62	35,14	» —

La valeur du rapport ρ à la température de 440° diffère peu du nombre *35,16*.

Expériences faites à 470°.

0gr,05	9cc,3	5cc,8	37,74	40 heures.
0 ,05	8 ,6	5 ,4	37,2	45 —
0 ,05	9 ,2	5 ,8	36,95	90 —
0 ,05	8 ,8	5 ,5	37,5	190 —

L'équilibre est atteint en un temps beaucoup moins long qu'aux températures plus basses; on a pour valeur de ρ à cette température : $\rho = 37,5$.

Expériences faites à 480°.

0gr,05	11cc,8	7cc,3	38,14	40 heures.
0 ,05	11 ,15	6 ,9	38,11	125 —

ρ a à cette température une valeur différant peu de *38,12*.

Digitized by Google

Expériences faites à 500°.

0gr,05	13c3,25	8c3 »	39,76	8 heures.
0 ,05	9 ,5	5 ,775	39,21	14 —
0 ,05	8 ,8	5 ,35	39,2	40 —

L'équilibre est atteint en un temps très court; en maintenant à 500° plusieurs tubes pendant un quart d'heure à peine nous avons obtenu pour ρ des nombres voisins de *39,2*.

Expériences faites à 600°.

0gr,40	6c3,8	4c3 »	41,10	1 heure.
0 ,10	11 ,6	6 ,83	41,12	10 minutes.

On voit qu'à cette température l'équilibre est atteint en un temps extrêmement court. On peut donc faire un très grand nombre d'expériences et répondre de la constance de la température du tube pendant la durée de chacune d'elles.

A 600°, ρ a une valeur égale à *41,1*.

Expériences faites à 620°.

0gr,05	10c3,6	6c3,375	39,85	4 heures.
0 ,05	8 ,566	5 ,1	40,46	15 minutes.
0 ,10	7 ,85	4 ,7	40,12	15 —
0 ,05	10 ,1	5 ,95	41,08	15 —

Tous les nombres trouvés pour ρ oscillent entre *39,85* et *41,08*.

Expériences faites à 660°.

0gr,05	8c3,775	5c3,4	38,46	3 heures.
0 ,05	10 ,1	6 ,1	39,60	15 minutes.
0 ,05	10 ,5	6 ,4	39,04	15 —
0 ,10	6 ,45	3 ,85	39,54	2 heures.

La valeur de ρ est certainement comprise, à cette température, entre les nombres *38,5* et *39,5*.

Digitized by Google

Expériences faites à 700-710°.

Avec des tubes en verre vert très peu fusible nous avons pu faire quelques expériences au voisinage de 700°.

0gr,10	10cc »	6cc,2	38,00	3 heures.
0 ,10	10 ,8	6 ,6	38,88	10 minutes.
0 ,05	10 ,6	6 ,5	38,68	10 —
0 ,10	10 ,225	6 ,25	38,87	10 —
0 ,10	8 ,525	5 ,3	37,80	1 heure.

On voit que la quantité maxima d'acide sélénhydrique formé est fonction de la température. Elle croît d'abord assez rapidement entre 320° et 500°, puis beaucoup plus lentement au delà de 500°; enfin, quand la température dépasse 600°, la proportion d'hydrogène sélénié diminue, comme le montrent les dernières expériences.

Le rapport de la pression de l'hydrogène sélénié à la pression totale du mélange passe donc par un maximum pour une température comprise entre 500° et 600°. Il n'est pas possible de préciser exactement la valeur de la température correspondant à ce maximum.

Nous n'avons pas pu, dans nos expériences sur la formation directe de l'hydrogène sélénié, dépasser la température de 700°; vers 715° le verre se ramollit et le tube gonfle sous la pression du gaz qu'il renferme.

§ 2. — *Décomposition de l'acide sélénhydrique.*

Pour étudier aux températures supérieures à 320° la décomposition de l'hydrogène sélénié sous l'action de la chaleur, nous avons maintenu à ces températures des tubes qui avaient été préalablement chauffés à une température voisine de 600°; ils renfermaient donc environ 40 0/0 d'hydrogène sélénié.

D'autres tubes renfermant 0gr,05 de sélénium pur ont été

Digitized by Google

remplis d'un mélange d'hydrogène et d'acide sélénhydrique enrichi en hydrogène sélénié par diffusion.

L'hydrogène pur et sec arrive en A par un tube de verre qui plonge jusqu'au fond d'un tube plus large auquel il est soudé, il passe en B sur du sélénium bouillant. Si le courant gazeux est suffisamment lent, au bout d'un certain temps il sort par la tubulure C un mélange d'hydrogène et d'acide sélénhydrique renfermant près de 40 0/0 de ce dernier gaz.

On force ce gaz à passer dans un tube T (*fig.* 10) en terre poreuse enveloppé d'un manchon de verre dans lequel on fait un vide partiel. Le gaz que la trompe extrait du manchon passe dans un laveur à potasse qui retient l'hydrogène sélénié; une partie de ce gaz se diffuse en effet en même temps que l'hydrogène. Comme l'hydrogène se diffuse environ six fois plus vite que l'acide sélénhydrique, on recueille en E un mélange enrichi en hydrogène sélénié. Nous avons pu de cette façon obtenir des mélanges renfermant environ 60 p. 100 d'acide sélénhydrique.

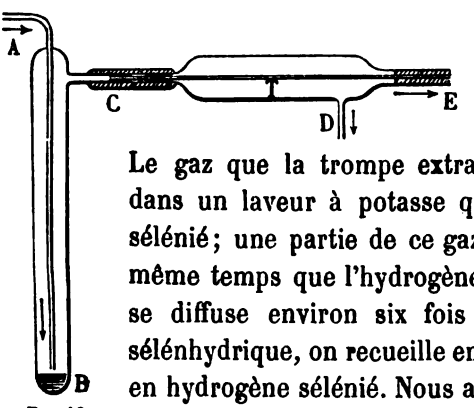


FIG. 10.

Les résultats obtenus en partant de mélanges gazeux ainsi préparés sont accompagnés du signe*.

Voici les résultats de quelques expériences :

		T = 350°		
0gr,05	10cc,5	8cc,15	22,45	204 heures.
0 ,05	11 ,6	9	22,50*	150 —
		T = 440°		
0gr,05	27cc	17cc,5	35,18	240 heures.
0 ,05	9 ,8	6 ,3	35,71	100 —
0 ,05	7 ,35	4 ,8	34,69*	160 —
		T = 480°		
0gr,05	10cc,8	6cc,65	38,58	200 heures.
0 ,40	9	5 ,55	38,55	50 —

Digitized by Google

$T = 600°$

$0^{gr},05$	$6^{cc},8$	$4^{cc},03$	40,73 *	1 heure.

Le mélange gazeux contenu dans les tubes et préparé comme je viens de l'indiquer renfermait 52 0/0 d'acide sélénhydrique.

$T = 660°$

$0^{gr},10$	$6^{cc},45$	$3^{cc},85$	39,54	1 heure.
0 ,05	10 ,12	6 ,11	39,60 *	10 minutes.

Le mélange contenu dans le dernier tube renfermait initialement 47 0/0 d'hydrogène sélénié.

Les résultats des expériences relatives à la combinaison directe de l'hydrogène et du sélénium, aux températures supérieures à 320°, peuvent être représentés par une portion de courbe BCD (*fig.* 11) que l'on construit en portant en abscisses les valeurs de la température et en ordonnées les valeurs du rapport ρ de la pression partielle de l'hydrogène sélénié à la pression totale du mélange gazeux.

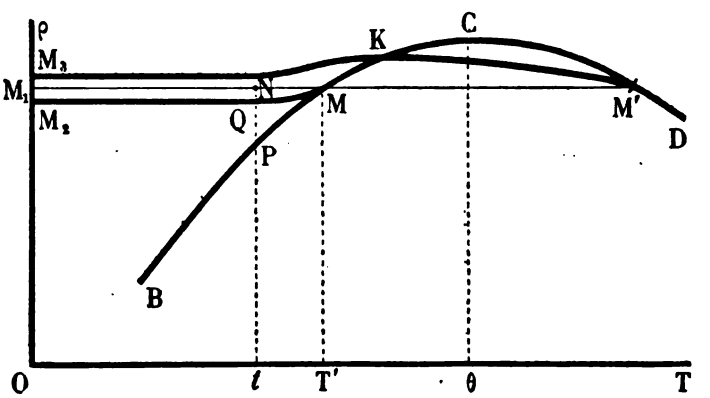


FIG. 11.

Il est impossible de distinguer cette portion de courbe de celle que l'on pourrait construire avec les résultats de l'étude de la décomposition de l'hydrogène sélénié dans les mêmes limites de température.

Digitized by Google

L'ordonnée de cette courbe croît d'abord assez rapidement avec la température, puis plus lentement; entre 540° et 620° elle demeure sensiblement constante, puis décroît lentement quand la température dépasse 620°. Elle présente une valeur maxima entre 560° et 600°.

A mesure que la température prend des valeurs de plus en plus grandes, l'équilibre s'établit de plus en plus vite. Tandis qu'à 350° il faut au moins 250 heures pour atteindre l'équilibre, à 600° il suffit de dix minutes. Aux températures élevées, la combinaison directe de l'hydrogène et du sélénium et la décomposition de l'hydrogène sélénié sous l'action de la chaleur s'effectuent en des temps comparables aux durées du refroidissement brusque.

Cette dernière remarque est importante.

Elle montre qu'il est inutile de chercher à faire des expériences par la méthode du refroidissement brusque au delà d'une certaine limite de température.

Pour bien comprendre ceci et aussi ce qui va suivre, il est nécessaire de se rendre compte de ce qui se passe pendant la durée du refroidissement brusque d'un tube dans lequel l'équilibre correspondant à la température de l'expérience se trouve établi.

Nous avons vu que les états d'équilibre correspondant aux diverses températures supérieures à 320° peuvent être représentés par une branche de courbe BCD (*fig.* 11).

Considérons le point M de la courbe relatif à la température T de l'expérience. Si, en un temps extrêmement court, le tube est ramené à la température ordinaire, le point M se déplace très rapidement sur la droite MM_1 et vient occuper la position M_1, l'ordonnée de ce point étant égale à celle du point M.

Au lieu de cela, supposons le refroidissement extrêmement lent de façon que l'équilibre soit établi, à chaque instant le point figuratif du système décrira la courbe MB.

En réalité le tube est ramené à la température ordinaire en un temps qui est loin d'être extrêmement long, mais qui n'est

Digitized by Google

pas pour cela infiniment petit. Le point M décrit donc une courbe qui se trouve comprise entre la droite MM_1 et la courbe MB et qui diffère d'autant moins de la droite MM_1 que la température T est plus basse et que le refroidissement est plus rapide.

Plusieurs cas sont à distinguer :

1° Le temps que met le tube à passer de la température T à la température voisine t est négligeable devant le temps qu'il faudrait au système contenu dans ce tube pour passer de l'état d'équilibre correspondant à la température T à l'état d'équilibre relatif à la température t.

Dans ces conditions, la quantité NQ d'hydrogène sélénié décomposé est elle-même négligeable devant la quantité NP, et la courbe MM_2 peut être confondue avec la droite MM_1.

Dans ce cas, la méthode du refroidissement brusque permet d'obtenir exactement la composition du mélange gazeux à la température T de l'expérience.

2° Le temps que met le tube à passer de la température T à la température très voisine t est comparable au temps qu'il faudrait au système contenu dans ce tube pour passer de l'état figuré par le point M à l'état figuré par le point P.

Ce cas se subdivise en deux autres : ou bien la première durée est inférieure à la seconde, ou bien elle lui est supérieure.

Dans la première hypothèse, il est facile de voir que la courbe décrite par le point M a la forme MQM_2 indiquée sur la figure ; elle se compose d'une partie comprise entre la courbe MB et la droite MM_1, puis d'une partie rectiligne correspondant aux températures pour lesquelles on se trouve ramené au premier cas.

Si la température T est inférieure à la température θ correspondant au maximum de ρ, il ne peut se produire pendant le refroidissement qu'une décomposition partielle de l'hydrogène sélénié ; la courbe décrite par le point M a forcément la forme MQM_2 indiquée sur la figure.

Il est évident que le point M_2 devra s'éloigner d'autant plus du point M_1 que le refroidissement aura été plus lent.

Digitized by Google

Dans ce cas, la méthode du refroidissement brusque donnera pour ρ un nombre *trop faible,* inférieur à celui qu'on obtiendrait avec un refroidissement instantané et qui différera d'autant plus de ce dernier que le refroidissement aura été plus lent.

Si, au contraire, la température T est supérieure à la température θ, il se produit tout d'abord une combinaison partielle d'hydrogène et de sélénium, la valeur du rapport ρ augmente, la courbe décrite par le point M' s'éloigne de la droite $M'M_1$ jusqu'au point K où elle rencontre la branche BCD à partir de la température θ' correspondant à ce point; la proportion d'hydrogène sélénié décroît et les points de la courbe décrite par M' se rapprochent de ceux de la droite $M'M_1$.

Le phénomène de décomposition s'effectuant à une température beaucoup plus basse que le phénomène de combinaison qui se produit d'abord, est moins rapide que ce dernier; les points de la courbe considérée se rapprochent moins de la droite $M'M_1$ qu'ils ne s'étaient éloignés au début.

La courbe a donc la forme $M'KM_2$.

Il est évident que le point M_2 devra s'éloigner d'autant plus de M_1 que le refroidissement aura été plus lent.

Dans ce cas, la méthode du refroidissement brusque donnera pour ρ un nombre *trop fort* supérieur à celui qu'on obtiendrait avec un refroidissement instantané et qui différera d'autant plus de ce dernier que le refroidissement aura été plus lent.

Ce dernier résultat, vérifié par l'expérience, constitue la meilleure preuve que l'on puisse donner de l'existence d'un maximum de ρ.

Voici quelques résultats expérimentaux :

I. — Trois tubes, renfermant la même masse de sélénium, ont été maintenus dans le même fourneau simultanément pendant six heures, à une température voisine de 540°; après quoi, on les a laissés refroidir dans l'air ambiant. L'épaisseur du verre formant ces tubes était : $3^{mm},5$ pour

Digitized by Google

le premier, $2^{mm},66$ pour le second, $1^{mm},5$ pour le troisième. La durée du refroidissement a été différente pour chacun d'eux. Tandis que le premier a mis à peu près quinze minutes pour reprendre la température ambiante, le second a mis dix minutes et le troisième trois ou quatre minutes. L'analyse du mélange gazeux a donné respectivement les nombres 32,66; 33,78; 34,83 pour valeur du rapport ρ.

Un quatrième tube, de même épaisseur que le dernier de la série précédente ($1^{mm},5$), a été chauffé de la même façon, mais on l'a refroidi brusquement en le tournant en fronde au moyen du fil de fer auquel il était attaché; la durée du refroidissement a été très courte et l'on a trouvé pour ρ le nombre 34,86.

L'inspection de ces nombres montre que le dernier résultat obtenu doit différer très peu du résultat limite que donnerait un refroidissement instantané.

Dans tous les cas, ce que nous avons dit relativement au sens de l'erreur qui provient de la durée du refroidissement est parfaitement d'accord avec les résultats des expériences précédentes.

II. — Cinq tubes renfermant la même masse de sélénium, $0^{gr},1$, ont été maintenus, pendant un quart d'heure, à une température très voisine de 680°; on les a laissés refroidir dans l'air.

L'épaisseur du verre formant ces tubes était : $3^{mm},3$ pour les deux premiers; $2^{mm},4$ pour le troisième; $0^{mm},9$ pour les deux derniers. Les durées du refroidissement ont été très différentes pour chacun d'eux. L'analyse du mélange gazeux contenu dans chacun de ces tubes a donné pour ρ les nombres

41,02	41,3	pour le premier et le second,
40,8	»	pour le troisième,
39,61	39,45	pour les deux derniers.

Des tubes de même épaisseur de verre que les deux derniers, chauffés dans les mêmes conditions, mais refroidis brusquement

Digitized by Google

en les faisant tourner en fronde ont donné pour ρ des nombres toujours inférieurs à 39,5.

On voit que les tubes en verre très épais donnent pour ρ un nombre qui ne diffère pas beaucoup de la valeur maxima de ce rapport.

Ces dernières expériences constituent une excellente preuve de l'existence de ce maximum.

Pour accuser plus nettement encore ce dernier, il semblait tout naturel de faire quelques expériences à des températures beaucoup plus élevées. Il est vrai qu'au delà de 700°, on ne peut plus employer le verre; on pouvait le remplacer par la porcelaine. Nous avons vu, par les résultats des expériences faites au voisinage de 700°, qu'il était inutile d'entreprendre avec des vases en porcelaine des expériences aux températures plus élevées.

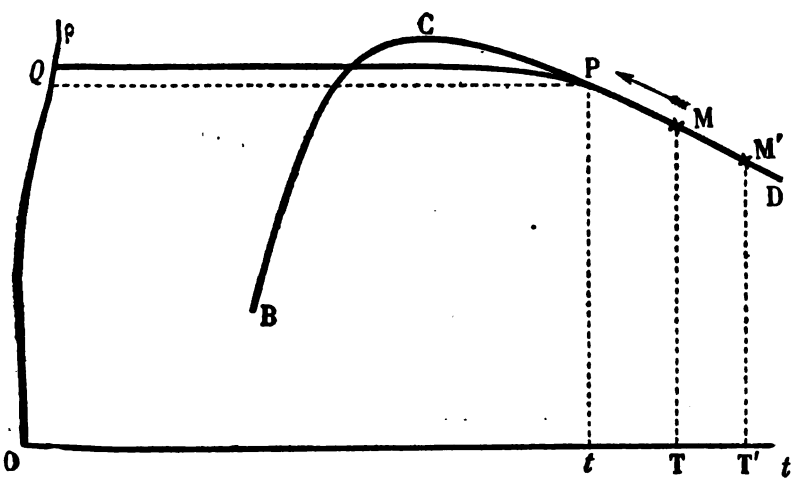


FIG. 12.

Supposons qu'au delà de 700° la courbe BCD continue à se rapprocher de l'axe des températures, comme l'indique la figure 12.

Si nous maintenons un tube à la température T, l'équilibre sera établi quand il y aura une quantité d'acide sélénhydrique représentée par $\rho = MT$. Refroidissons brusquement le tube;

Digitized by Google

quoi que nous fassions, ce refroidissement ne sera jamais instantané. Comme aux températures très élevées, les changements d'équilibre dans l'appareil peuvent se produire en des temps extrêmement courts, il arrivera qu'au début du refroidissement, l'équilibre sera à chaque instant établi, et le point représentatif du système décrira la courbe BCD dans le sens de la flèche jusqu'en un point P où la température étant plus basse, les réactions ne sont plus aussi rapides; à partir de là il suivra une courbe PQ dont nous avons déjà parlé plus haut. Au lieu de nous donner la composition du mélange gazeux à la température T de l'expérience, la méthode du refroidissement brusque nous donne pour ρ un nombre beaucoup trop fort.

Il est évident que si un tube identique au précédent a été maintenu à une température supérieure à T, pendant le refroidissement brusque le point représentatif suivra d'abord la courbe M'P, puis une courbe qui différera peu de MPQ. Au lieu de donner la composition du mélange gazeux à la température T' de la nouvelle expérience, la méthode du refroidissement brusque donne encore pour ρ un nombre trop fort et qui est à peu près le même que dans la première expérience.

En résumé, *à partir d'une certaine limite de température, la méthode du refroidissement brusque donnera pour* ρ *un nombre indépendant de la température de l'expérience.*

A 720°, avec des tubes en verre vert, nous avons trouvé des résultats presque identiques à ceux que nous avions obtenus à 680° et 700°.

Nous avons essayé de saisir d'une autre manière la composition du mélange gazeux obtenu à une température très élevée, nous avons employé pour cela un tube chaud et froid. M. Chabaud nous a préparé des tubes de verre ayant à leur intérieur un tube plus fin qui vient aboutir à un orifice très petit *o* ménagé dans la paroi des premiers. Un de ces tubes T est placé dans l'axe d'un tube en porcelaine vernissée AB.

Dans le tube T, qui est en verre très mince, on fait passer un rapide courant d'eau froide; dans l'espace compris entre ce

Digitized by Google

tube et le tube de porcelaine, on fait circuler un mélange d'hydrogène et d'acide sélénhydrique contenant à peu près 40 0/0 de ce gaz.

Le gaz ne peut sortir que par l'orifice *o* et le tube *t* complètement entouré d'eau froide.

Dans ces conditions, on a des chances de recueillir le mélange gazeux avec la composition qu'il a au voisinage de la paroi chaude.

Malheureusement, on ne se trouve plus dans les mêmes conditions qu'avec un tube scellé; on n'a plus le système: hydrogène, acide sélénhydrique, sélénium liquide, mais le système : hydrogène, acide sélénhydrique, sélénium en vapeur. Une partie de cette vapeur se condense à l'état solide sur le tube de verre froid, de sorte que si la décomposition de l'hydrogène sélénié est possible, la réaction inverse ne l'est plus.

Le mélange que l'on recueille à l'extrémité du tube *t* renferme des quantités très faibles d'hydrogène sélénié; la proportion de ce gaz dépend du reste de la vitesse de passage du gaz dans l'espace annulaire.

Bref, les résultats essentiels de cette étude sont les suivants:

Au-dessus de 320°, la combinaison directe de l'hydrogène et du sélénium est limitée par la réaction inverse.

On arrive à la même limite soit que l'on parte d'un système renfermant de l'hydrogène et du sélénium, soit que l'on parte d'un système qui renferme, en outre, une forte proportion d'hydrogène sélénié.

Pour chaque valeur de la température, il se produit, entre l'hydrogène et l'acide sélénhydrique, un équilibre caractérisé par une valeur déterminée du rapport ρ de la pression partielle de l'hydrogène sélénié dans le mélange à la pression totale de celui-ci.

Entre 320° et 700°, la valeur du rapport ρ passe par un maximum. Ce maximum se produit à une température comprise entre 560 et 600°.

Digitized by Google

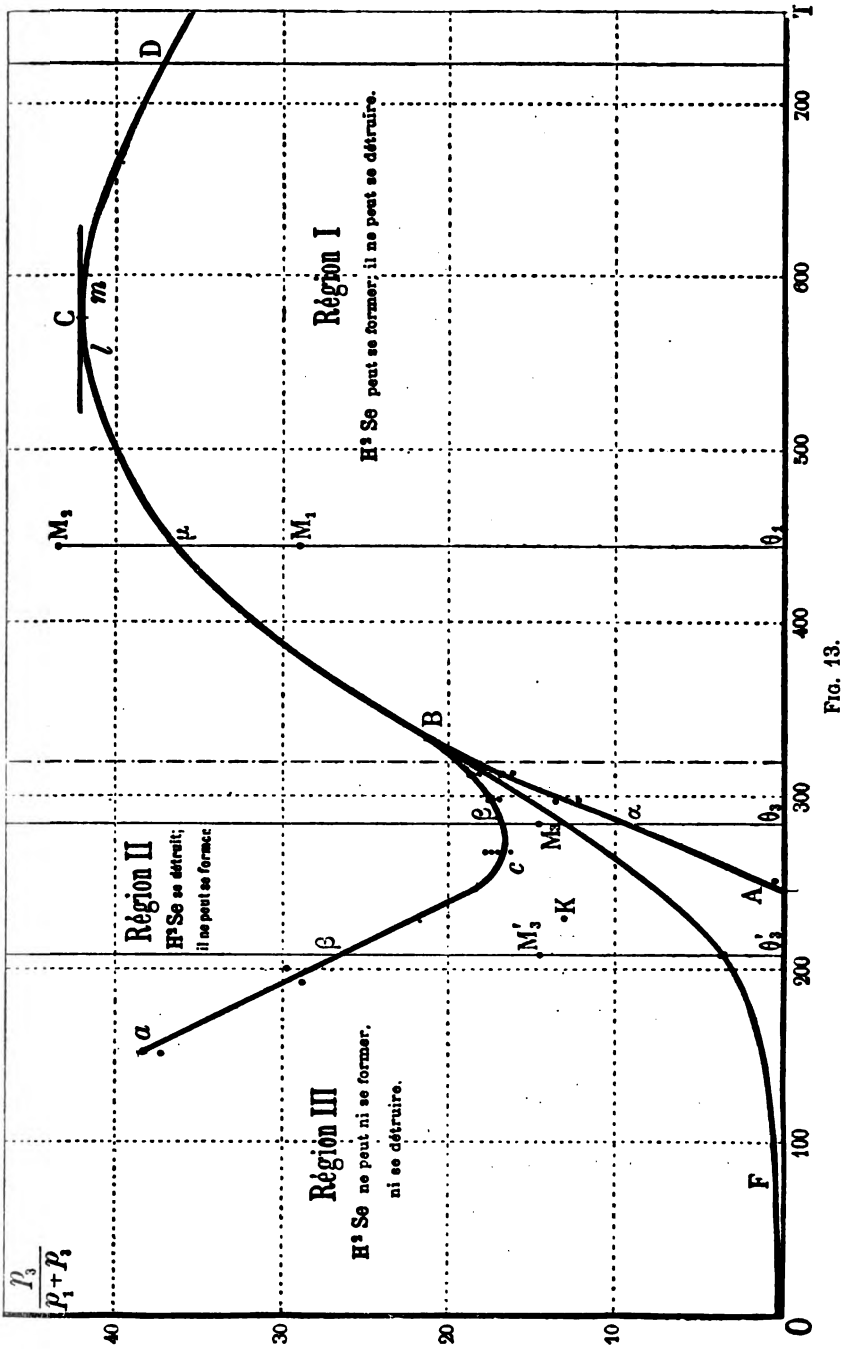


FIG. 13.

Digitized by Google

CHAPITRE III

Exposé succinct de la théorie de la dissociation.

§ 1. — *Loi du déplacement de l'équilibre par la température.*

On peut se proposer d'appliquer à l'étude de la dissociation et, en particulier, à la dissociation de l'acide sélénhydrique, les principes de la thermodynamique.

Si l'on applique ces principes sans faire aucune hypothèse particulière sur la nature des corps réagissants, on arrive à pouvoir énoncer un certain nombre de propositions très rigoureuses et très générales, mais qui ont le défaut d'être purement qualitatives.

L'une de ces propositions constitue la loi qui domine toute la mécanique chimique actuelle; c'est *la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température.*

Entrevue par Lavoisier et Laplace (1), elle a été retrouvée par J. Moutier (2), puis énoncée d'une manière précise par M. Van t'Hoff (3). M. Duhem (4) a montré comment on pouvait la rattacher à la notion de stabilité de l'équilibre au moyen des principes de la thermodynamique.

---

(1) Lavoisier et Laplace, *Mémoire sur la chaleur* (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, année 1780, p. 387-388. Paris, 1784).

(2) J. Moutier, *Bulletin de la Société Philomathique*, 3me série, t. I, p. 39 et 96.

(3) Van t'Hoff, *Etudes de dynamique chimique*, p. 16. Amsterdam, 1884.

(4) P. Duhem, *Sur le déplacement de l'équilibre* (*Annales de la Faculté des sciences de Toulouse*, t. IV, 1890). — *Traité élémentaire de mécanique chimique*, t. I.

Digitized by Google

Voici l'énoncé de cette loi :

Un système est en équilibre stable à une température donnée sous l'influence d'actions extérieures qui admettent un potentiel. On élève la température d'une quantité infiniment petite; le système éprouve une modification infiniment petite qui le fait passer à un nouvel état d'équilibre; si cette modification se produisait à température constante, elle absorberait de la chaleur.

En mécanique chimique, on étudie presque exclusivement des systèmes maintenus sous une pression constante, normale et uniforme, ou des systèmes dont le volume est invariable; dans chacun de ces cas les actions extérieures admettent un potentiel. Quand les actions extérieures se reduisent à une pression P normale, uniforme et constante, le potentiel de ces actions a pour expression — PV, V étant le volume du système; quand le volume du système reste invariable, le potentiel se réduit à zéro.

Considérons par exemple un espace de capacité invariable renfermant un composé en partie dissocié; le composé et ses éléments dissociés constituent un système supposé en équilibre stable à la température T.

Élevons la température d'une petite quantité en ayant soin de maintenir le volume du système invariable; il est facile de prévoir, au moyen de la loi du déplacement de l'équilibre, la modification que subira la composition du système.

Deux cas sont à distinguer :

1° La réaction qui donne naissance au composé peut être *exothermique*. La combinaison d'une partie des composants à température constante et sous volume constant dégage de la chaleur; la dissociation du composé en absorbe.

La loi du déplacement de l'équilibre exige dans ce cas que l'élévation de température soit accompagnée d'une décomposition.

2° La réaction qui donne naissance au composé peut être *endothermique*. La combinaison d'une partie des composants

Digitized by Google

à température constante et sous volume constant absorbe de la chaleur; la dissociation du composé en dégage.

La loi du déplacement de l'équilibre exige alors que l'élévation de température soit accompagnée d'une combinaison.

Ainsi donc, élevons sous volume constant la température d'un système formé par un corps composé et ses éléments et supposons l'équilibre établi; le composé est d'autant plus complètement dissocié que la température est plus élevée si, sous volume constant et à température constante, la réaction qui donne naissance à ce composé est exothermique; le composé est d'autant moins dissocié que la température est plus élevée si, dans les mêmes conditions, la réaction qui donne naissance à ce composé est endothermique.

H. Sainte-Claire-Deville (1) a, le premier, montré que certains composés qui se produisent en partant des éléments avec un dégagement de chaleur considérable, tels l'eau, l'oxyde de carbone, l'acide chlorhydrique, composés réputés indécomposables par la chaleur, étaient au contraire notablement dissociés aux températures très élevées.

D'après M. Berthelot, l'oxygène, pour se transformer en ozone, absorbe de la chaleur. MM. Troost et Hautefeuille (2) ont prouvé, au moyen du tube chaud et froid, que l'ozone peut se produire aux dépens de l'oxygène aux températures élevées.

§ 2. — *Application de cette loi à l'acide sélénhydrique; minimum de dissociation.*

M. Hautefeuille a indiqué que la combinaison du sélénium et de l'hydrogène avait lieu avec absorption de chaleur; un système renfermant du sélénium, de l'hydrogène et de l'acide sélénhydrique devra, d'après la loi du déplacement de l'équi-

(1) H. Sainte-Claire-Deville, *Leçons sur la dissociation* (*Leçons de la Société chimique*, t. IV, p. 235).

(2) Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 946.

Digitized by Google

libre, renfermer d'autant plus de ce dernier composé que la température sera plus élevée. Les expériences de M. Ditte que nous avons rappelées au début de ce travail montrent nettement que l'acide sélénhydrique prend naissance quand on chauffe, en vase clos et à une température supérieure à 300°, du sélénium et de l'hydrogène.

Les résultats des expériences que nous avons faites dans les conditions indiquées au début du Chapitre précédent conduisent à la même conclusion; elles montrent aussi très nettement que la proportion d'hydrogène sélénié croît en même temps que la température d'une manière très régulière, tant que l'on ne dépasse pas 570°. Ceci est en complet accord avec la loi du déplacement de l'équilibre, puisqu'il s'agit d'un corps formé avec absorption de chaleur.

Au delà de 570° environ, la proportion d'hydrogène sélénié décroît très lentement, mais très nettement.

L'acide sélénhydrique présente donc un minimum de dissociation vers 570°.

Ce minimum de dissociation se trouve nettement mis en évidence par les expériences que nous avons faites. La courbe que nous avons construite et qui donne, entre 320° et 720°, les valeurs du rapport de la pression partielle de l'hydrogène sélénié à la pression totale du mélange à chaque température, a une ordonnée qui croît d'abord rapidement jusque vers 550° puis demeure à peu près constante entre 550° et 600°; enfin elle diminue lentement au delà de 600°.

M. Ditte, le premier, a annoncé que l'acide sélénhydrique, chauffé sous volume constant, présentait un minimum de dissociation vers 520°. Malheureusement, comme nous l'avons vu, une cause d'erreur faussait les résultats des expériences de M. Ditte; il ne tenait pas compte de la masse d'hydrogène sélénié que le sélénium liquide laissait dégager en se solidifiant. Comme il employait des masses notables de sélénium, il obtenait des nombres en général trop grands pour valeurs du rapport de la pression partielle de l'hydrogène sélénié à la

Digitized by Google

pression totale du mélange. Ces nombres ne variaient pas d'une manière continue avec la température, puisque leur valeur dépendait de la masse de sélénium employée et de la durée de solidification du sélénium liquide. La courbe, construite d'après les résultats des expériences de M. Ditte, devait forcément présenter des irrégularités, comme les points anguleux g, h (*fig.* 2) que nous signalions au début de ce travail. La courbe présentait, il est vrai, une ordonnée plus grande que toutes les autres; mais au point correspondant elle n'était pas tangente à une parallèle à l'axe des températures.

Nos expériences, faites en évitant le plus possible la cause d'erreur dont nous venons de parler, n'ont pas infirmé ce qu'il y a d'essentiel dans le résultat annoncé par M. Ditte; elles nous montrent, au contraire, que l'existence du minimum de dissociation de l'acide sélénhydrique est un fait incontestable. Ce résultat est extrêmement important. Joint, en effet, à la loi du déplacement de l'équilibre par la température, il indique qu'aux températures supérieures à 570°, l'acide sélénhydrique se forme à partir du sélénium liquide et de l'hydrogène (sous volume constant), avec dégagement de chaleur. Ce fait n'a rien de surprenant, puisque en général la chaleur de formation d'un composé varie avec la température; il peut arriver qu'un composé, endothermique au-dessous d'une certaine température θ, soit exothermique aux températures supétures à θ.

La forme de la courbe que nous avons tracée indique nettement que la réaction qui donne naissance à l'hydrogène sélénié sous volume constant est d'abord endothermique, puis qu'elle devient insensiblement exothermique; ce changement ne se produit pas d'une manière brusque, comme les résultats des expériences de M. Ditte tendraient à le faire croire.

§ 3. — *Loi du déplacement de l'équilibre par la pression.*

Une autre proposition que l'on peut déduire des principes de la thermodynamique et qui est aussi très importante, est

Digitized by Google

la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de pression.

Voici l'énoncé de cette seconde loi :

Un système formé d'une ou de plusieurs masses homogènes est en équilibre stable à une température fixe T *sous l'action d'une pression constante* P; *sans changer la température, on fait varier la pression d'une quantité infiniment petite; le système passe à un nouvel état d'équilibre voisin du premier; un accroissement de pression provoque un changement qui, accompli sous pression constante, entraînerait une diminution de volume; une diminution de pression provoque un changement qui, accompli sous pression constante, entraînerait un accroissement de volume.*

M. Braun (1) a donné quelques vérifications expérimentales de cette loi en étudiant l'influence de la pression sur certaines solutions saturées.

Un cas particulier intéressant est celui où le changement d'état dont le système peut être le siège n'est accompagné d'aucun changement de volume quand il est accompli à température constante et sous pression constante. C'est ce qui se passe avec le système : hydrogène, hydrogène sélénié, sélénium liquide. Si une partie de l'hydrogène sélénié vient à se décomposer, elle dégage un volume d'hydrogène égal au sien; si, au contraire, il se forme un peu d'acide sélénhydrique, il disparaît un volume égal d'hydrogène.

La loi du déplacement de l'équilibre par la pression indique que, dans ce cas, la constitution chimique du système en équilibre sera à peu près indépendante de la pression qu'il supporte.

Par exemple, je dis qu'un accroissement de pression ne peut modifier la constitution chimique du système en question. En effet, la modification qu'un tel accroissement de pression pourrait faire subir au système devrait, d'après la loi du déplacement de l'équilibre, correspondre à une diminution

(1) F. Braun, *Wiedemann's Annalen*, t. XXX, p. 250, 1887.

Digitized by Google

de volume du système; or, ni la formation d'acide sélénhydrique, ni la destruction de ce corps n'entraînent de variation de volume. On démontrerait de même qu'une diminution de pression ne peut modifier le système, dont la composition est, par suite, indépendante de la pression.

Les expériences de M. Ditte sont d'accord avec ce résultat; celles que nous avons faites dans de plus larges limites de pressions (1) ne laissent aucun doute sur l'exactitude de cette conséquence de la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de pression.

§ 4. — *Dissociation dans les systèmes qui renferment un mélange de gaz parfaits. — Application à l'acide sélénhydrique.*

Pour arriver aux deux lois du déplacement de l'équilibre par les variations de température et par les variations de pression, on ne fait aucune hypothèse particulière sur la nature des corps qui constituent les systèmes étudiés. Ces lois, très générales, ont le défaut de ne donner lieu qu'à des vérifications expérimentales qualitatives.

Pour déduire de l'étude thermodynamique de la dissociation des résultats pouvant donner lieu à des vérifications expérimentales plus intimes et en particulier à des contrôles quantitatifs, il est nécessaire de faire, relativement aux corps que l'on considère dans chaque cas, certaines hypothèses approximatives. Il est bien évident que les lois que l'on déduira ainsi se ressentiront de ces approximations.

Par exemple, *on traitera les corps gazeux en leur appliquant les équations de l'état parfait; on traitera les corps solides et liquides comme ayant un volume spécifique négligeable, par rapport au volume spécifique des corps gazeux.*

M. Hortsmann et M. Gibbs sont arrivés tous deux à l'équa-

(1) Voir Chapitre V.

Digitized by Google

tion qui règle l'équilibre dans la plupart des phénomènes de dissociation en faisant les approximations dont nous venons de parler.

M. Gibbs a, en particulier, montré très nettement comment la théorie des mélanges de gaz parfaits doit être introduite dans l'étude de la dissociation. Il admet les deux propositions suivantes, qui constituent la définition d'un mélange de gaz parfaits :

L'énergie interne d'un mélange de gaz parfaits est, à une température déterminée, la somme des énergies internes qu'auraient les gaz mélangés pris isolément à la même température.

L'entropie d'un mélange de gaz parfaits est la somme des entropies qu'auraient les diverses masses gazeuses mélangées, si chacune d'elles occupait isolément, à la même température, le volume entier du mélange.

La dernière condition a une importance capitale. Certains auteurs, qui n'en ont pas tenu compte, ont énoncé sur les mélanges de gaz parfaits des propositions n'ayant *aucun* sens.

La première proposition peut être attribuée à G. Kirchoff. M. Duhem a fait remarquer que ces deux propositions sont en parfait accord avec les caractères que les physiciens et les chimistes ont toujours attribués aux mélanges gazeux. Ces caractères sont les suivants :

1° Un mélange de gaz parfaits, de composition donnée, doit se comporter comme un gaz parfait unique;

2° La pression exercée par un mélange de gaz parfaits qui occupe un certain volume, à une certaine température, doit être la somme des pressions qu'exerceraient les divers gaz mélangés, si chacun d'eux occupait seul, à la même température, le volume entier du mélange;

3° Si l'on met en communication des récipients solides renfermant des gaz parfaits différents, ces gaz doivent se diffuser l'un dans l'autre jusqu'à ce qu'ils forment un mélange homogène;

Digitized by Google

4° Cette diffusion, accomplie en vase clos, à température constante, ne doit mettre en jeu aucune quantité de chaleur.

Si l'énergie interne d'un mélange de gaz parfaits se trouve déterminée par ces quatre caractères au moyen de la première proposition, il n'en est pas de même de l'entropie, qui n'est déterminée qu'à une fonction près de la composition du mélange. Énoncer la seconde proposition, c'est en somme poser cette fonction égale à 0; c'est donc faire une hypothèse.

Ainsi donc, en résumé, dans le cas qui nous occupe, *nous appliquerons à l'hydrogène et à l'acide sélénhydrique les équations de l'état parfait.*

Nous pourrons, au moyen des deux propositions énoncées plus haut, calculer l'énergie interne et l'entropie d'un mélange intime de ces deux gaz.

Si l'on considère l'unité de masse d'un gaz parfait, la différentielle dU de l'énergie interne est donnée par l'équation

$$dU = EcdT.$$

E est l'équivalent mécanique de la chaleur, c la chaleur spécifique du gaz sous volume constant.

Si nous considérons cette chaleur spécifique comme indépendante de la température, nous pourrons intégrer cette équation, et nous aurons

$$U = E(cT + \alpha).$$

L'énergie interne d'une masse m du corps gazeux sera évidemment

$$mU = mE(cT + \alpha). \tag{1}$$

Pour le sélénium liquide, on pourra écrire en général :

$$dU = E[cdT + ldv] - pdv.$$
$$= EcdT + (El - p)dv.$$

Digitized by Google

La variation de volume qui résulte de la formation ou de la destruction de l'acide sélénhydrique *peut être en général considérée comme négligeable;* on peut donc écrire approximativement

$$dU = E c dT$$

et l'énergie interne d'une masse m de sélénium liquide est donnée par une équation analogue à (1), si l'on considère la chaleur spécifique c comme indépendante de la température.

Ce que nous venons de dire suppose le sélénium non volatil.

On peut montrer que les conclusions de la théorie ne subissent aucun changement appréciable lorsque l'on tient compte de la volatilité du sélénium, que la combinaison se fasse entre le sélénium liquide et l'hydrogène ou entre la vapeur de sélénium et l'hydrogène (1).

Attribuons à l'hydrogène pur l'indice 1, au sélénium liquide l'indice 2 et à l'hydrogène sélénié l'indice 3. Soient m_1 m_2 m_3 les masses de ces corps qui, au moment de l'équilibre, se trouvent dans un tube de volume V à la température T.

On aura, pour valeur de l'énergie interne du système :

$$(2) \qquad U = E[(m_1 c_1 + m_2 c_2 + m_3 c_3) T + m_1 \alpha_1 + m_2 \alpha_2 + m_3 \alpha_3].$$

Calculons maintenant l'entropie du même système.

Pour un corps quelconque homogène, l'entropie de l'unité de masse est donnée par

$$dS = \frac{c}{T} dT + \frac{l}{T} dv.$$

On pourra, dans le cas où il s'agit du sélénium liquide, considérer comme nous l'avons dit la variation de volume comme négligeable, et écrire :

$$dS_2 = \frac{c_2}{T} dT,$$

(1) Duhem, *Traité élémentaire de Mécanique chimique,* t. II, p. 351.

Digitized by Google

d'où en intégrant et désignant par β_2 une constante inconnue

$$S_2 = \beta_2 + c_2 \log T. \tag{3}$$

Dans le cas d'un gaz, nous devons prendre l'expression complète de dS. Seulement pour un tel corps on connaît l'expression de l :

$$l = \frac{1}{E} p.$$

Donc

$$dS = \frac{c}{T} dT + \frac{1}{E} \frac{p}{T} dv,$$

v est le volume spécifique ou le volume de l'unité de masse à la pression p et à la température T. Si l'on désigne par σ le volume spécifique à 0° centigrade ou $T_0 = 273$ et à la pression normale 760^{mm} de mercure, on peut écrire :

$$pv = R\sigma T,$$

R étant une constante qui a la même valeur pour tous les gaz; par suite

$$dS = \frac{c}{T} dT + \frac{1}{E} R\sigma \frac{dv}{v}.$$

En intégrant et désignant par β une constante, on voit facilement que l'entropie de l'unité de masse d'un gaz parfait est donnée par l'équation

$$S = \beta + c \log T + \frac{R\sigma}{E} \log v. \tag{4}$$

Si l'on veut calculer avec cette expression l'entropie d'un mélange, il faut prendre pour v le volume spécifique du gaz occupant le volume total du mélange à la température T.

On aura donc pour valeur de l'entropie du système :

$$\left\{ \begin{aligned} S = {} & m_1\beta_1 + m_2\beta_2 + m_3\beta_3 + (m_1c_1 + m_2c_2 + m_3c_3) \log T \\ & + \frac{m_1 R\sigma_1}{E} \log v_1 + \frac{m_3 R\sigma_3}{T} \log v_3. \end{aligned} \right. \tag{5}$$

Digitized by Google

Si V est le volume du mélange, on a

$$m_1 = \frac{1}{\sigma_1} V \frac{p_1}{p_0} \cdot \frac{273}{T} = \frac{1}{\sigma_1} \frac{V}{R} \frac{p_1}{T};$$

mais

$$p_1 v_1 = R \sigma_1 T;$$

donc

$$m_1 = \frac{V}{v_1}, \qquad v_1 = \frac{V}{m_1}$$

et l'équation (5) peut s'écrire

$$(5)' \quad \begin{cases} S = m_1 \beta_1 + m_2 \beta_2 + m_3 \beta_3 + (m_1 c_1 + m_2 c_2 + m_3 c_3) \log T \\ \qquad + \dfrac{m_1 R \sigma_1}{E} \log \dfrac{V}{m_1} + \dfrac{m_3 R \sigma^3}{E} \log \dfrac{V}{m_3}. \end{cases}$$

Le système étant supposé en équilibre, considérons à partir de cet équilibre une transformation virtuelle élémentaire dans laquelle V demeurera constant, et la température restera aussi invariable. Les masses m_1 m_2 m_3 varieront de dm_1 dm_2 dm_3, mais ces variations ne seront pas indépendantes.

Si ϖ_1 et ϖ_2 sont les poids moléculaires de l'hydrogène et du sélénium, n_1 le nombre de molécules qui peuvent s'unir à n_2 molécules du corps 2, on a les relations

$$(6) \qquad \frac{dm_1}{n_1 \varpi_1} = \frac{dm_2}{n_2 \varpi_2} = -\frac{dm_3}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} = \varepsilon.$$

En différentiant (2) et (5') où l'on considérera T et V comme des constantes, on aura

$$(7) \quad dU = E\{[n_1 \varpi_1 c_1 + n_2 \varpi_2 c_2 - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) c_3] T + n_1 \varpi_1 \alpha_1 + n_2 \varpi_2 \alpha_2 - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \alpha_3\} \varepsilon,$$

$$(8) \quad \begin{cases} dS = \{n_1 \varpi_1 \beta_1 + n_2 \varpi_2 \beta_2 - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \beta_3 \\ \qquad + [n_1 \varpi_1 c_1 + n_2 \varpi_2 c_2 - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) c_3] \log T \\ \qquad + \dfrac{R}{E}\left[n_1 \varpi_1 \sigma_1 \log \dfrac{V}{m_1} - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3 \log \dfrac{V}{m_3} \right] \\ \qquad\qquad + \dfrac{R}{E}\left[n_1 \varpi_1 \sigma_1 - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3 \right] \} \varepsilon. \end{cases}$$

Digitized by Google

On peut remplacer dans cette expression $\frac{V}{m_1}$ par $\frac{RT\sigma_1}{p_1}$ et $\frac{V}{m_2}$ par $\frac{RT\sigma_2}{p_2}$ et écrire :

$$\log\frac{RT\sigma_1}{p_1} = \log R\sigma_1 + \log T - \log p_1,$$
$$\log\frac{RT\sigma_2}{p_2} = \log R\sigma_2 + \log T - \log p_2.$$

Alors, si l'on pose pour simplifier :

$$(9)\quad \begin{cases} M = \frac{E}{R}\left[(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\alpha_2 - n_1\varpi_1\alpha_1 - n_2\varpi_2\alpha_2\right], \\ N = \frac{E}{R}\left[n_1\varpi_1 c_1 + n_2\varpi_2 c_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)c_2\right)], \\ Z = \frac{1}{R}\left[(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\left(\beta_2 - \frac{R}{E}\sigma_2\right) - n_1\varpi_1\left(\beta_1 - \frac{R}{E}\sigma_1\right) - n_2\varpi_2\beta_2\right], \end{cases}$$

on a pour dU et dS les deux expressions suivantes :

$$(10)\quad \begin{cases} dU = R\,(NT - M)\,\varepsilon, \\ dS = \left\{\frac{R}{E}\left[N + n_1\varpi_1\sigma_1 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_2\right]\log T \right. \\ \qquad - RZ + \frac{R}{E}\left[n_1\varpi_1\sigma_1\log R\sigma_1 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_2\log R\sigma_2\right] \\ \qquad\qquad - \frac{R}{E}\log\frac{p_1^{n_1\varpi_1\sigma_1}}{p_2^{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_2}}\Bigg\}\varepsilon. \end{cases}$$

CALCUL DE LA CHALEUR DE COMBINAISON. — Il est facile maintenant de calculer la chaleur de combinaison; pour cela supposons qu'il se forme une masse dm_2 d'hydrogène sélénié. Si L représente la chaleur absorbée lors de la formation sous pression constante de l'unité de masse de l'hydrogène sélénié, on aura :

$$L\,dm_2 = \frac{1}{E}(dU + p\,dV).$$

Le volume étant supposé invariable

$$(11)\qquad L\,dm_2 = \frac{1}{E}dU.$$

Digitized by Google

En remplaçant dU par sa valeur (10) et dm_3 par

$$-(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\varepsilon$$

on a

$$(12) \qquad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)L = \frac{R}{E}(M - NT).$$

On voit que la chaleur de formation est fonction de la température et qu'elle varie de quantités proportionnelles à la température.

ÉTABLISSEMENT DE LA LOI D'ÉQUILIBRE. — Puisque nous supposons le système en équilibre, une transformation élémentaire est réversible. On peut donc écrire, d'après la définition même de l'entropie,

$$dS = \frac{L\,dm_3}{T}$$

ou, en vertu de la relation (11),

$$dS = \frac{1}{ET}\,dU.$$

Mettons à la place de dS et dU les valeurs (10); nous aurons

$$\begin{aligned}\frac{R}{ET}(NT - M) = {} & \frac{R}{E}[N + n_1\varpi_1\sigma_1 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_3]\log T - RZ \\ & + \frac{R}{E}[n_1\varpi_1\sigma_1\log R\sigma_1 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_3\log R\sigma_3] \\ & - \frac{R}{E}\log\frac{p_1^{n_1\sigma_1\varpi_1}}{p_3^{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_3}}.\end{aligned}$$

De là on tire :

$$(13)\begin{cases}\log\dfrac{p_1^{n_1\varpi_1\sigma_1}}{p_3^{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_3}} = \dfrac{M}{T} + [N + n_1\varpi_1\sigma_1 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_3]\log T \\ \qquad + n_1\varpi_1\sigma_1\log R\sigma_1 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_3\log R\sigma_3 - N - EZ.\end{cases}$$

La dernière ligne est une constante que l'on peut poser égale à P. Si l'on remarque en outre que le volume d'hydro-

Digitized by Google

gène sélénié est identique au volume d'hydrogène pur qu'il renferme, que par suite :

$$n_1\varpi_1\sigma_1 = (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_2,$$

on voit que l'équation (13) peut s'écrire

$$\log\left[\frac{p_1}{p_2}\right]^{n_1\varpi_1\sigma_1} = \frac{M}{T} + N\log T + P. \qquad (14)$$

Cette équation montre comment varie le rapport $\frac{p_1}{p_2}$ quand la température varie. Quand cette température est constante, on peut écrire :

$$\frac{p_1}{p_2} = \text{constante}.$$

De là ce résultat important : *A une température déterminée, il y a un rapport constant entre la pression partielle du composé dans le mélange et la pression partielle du composant gazeux; ce rapport ne dépend pas de la pression totale que supporte le système.*

CALCUL DES CONSTANTES M, N ET P DE L'ÉQUATION : $\log\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{n_1\varpi_1\sigma_1} = \frac{M}{T} + N\log T + P.$ — L'équation (14) permet de calculer pour chaque température la valeur du rapport $\rho = \frac{p_2}{p_1 + p_2}$ de la pression partielle du composé gazeux à la pression totale du mélange.

On peut alors construire une courbe en portant en abscisses les valeurs de la température et en ordonnées les valeurs correspondantes de ρ; chaque point de cette courbe figure un état d'équilibre du système.

L'étude de la formation directe de l'acide sélénhydrique et l'étude de la décomposition de ce corps sous l'action de la chaleur nous ont montré que les états d'équilibre du système : sélénium, hydrogène, acide sélénhydrique sont représentés par des points distribués sur une même branche de courbe BCD.

Digitized by Google

Peut-on trouver un système de valeurs des constantes M, N et P tel que l'équation (14) donne, dans ces conditions, une courbe coïncidant, entre les ordonnées relatives aux températures 320° et 720°, avec la ligne BCD?

Pour résoudre cette question, nous avons calculé les trois constantes au moyen des résultats de trois expériences.

Après avoir tracé la ligne BCD de manière à représenter le mieux possible les résultats des expériences, nous avons pris trois points de cette ligne, les mieux déterminés, et nous avons calculé les trois constantes MN et P.

On peut, pour faire ce calcul, écrire l'équation (14) sous la forme

$$(14)' \qquad \log\frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{T} + n\log T + p,$$

en posant

$$(15) \qquad m = \frac{M}{n_1\varpi_1\sigma_1}, \qquad n = \frac{N}{n_1\varpi_1\sigma_1}, \qquad p = \frac{P}{n_1\varpi_1\sigma_1},$$

Dans cette équation, T représente la température évaluée dans l'échelle absolue; le symbole log signifie logarithme népérien.

Aux températures $t_1 = 350°$ C. ou $T_1 = 623°$, $t_2 = 440°$ C. ou $T_2 = 713°$, $t_3 = 510°$ C. ou $T_3 = 783°$, les valeurs de ρ sont respectivement : $\rho_1 = 23{,}41$; $\rho_2 = 35{,}16$; $\rho_3 = 39{,}77$.

Ces nombres permettent de calculer facilement les valeurs du rapport $\frac{p_1}{p_2}$ pour chacune des températures indiquées; en remplaçant dans (14)', on a trois relations qui donnent

$$\begin{aligned} m &= 13170{,}3, \\ n &= 15{,}53, \\ p &= -119{,}88. \end{aligned}$$

Les points de la courbe $\rho = f(T)$ construite avec l'aide de l'équation

$$\log\frac{p_1}{p_2} = \frac{13170{,}3}{T} + 15{,}53\log T - 119{,}88$$

Digitized by Google

coïncident assez exactement entre 320° et 720° avec ceux de la ligne B C D.

Les valeurs de ρ que l'on déduit de l'équation précédente ne diffèrent des valeurs de ce même rapport (à une température donnée) données par l'expérience que d'une quantité qui est de l'ordre de la différence qui peut exister entre les résultats de deux expériences différentes à la même température.

Les écarts entre les nombres calculés et les nombres trouvés directement sont un peu plus accentués aux températures élevées; cela tient à la rapidité avec laquelle l'hydrogène sélénié se forme et se détruit à ces températures.

Pendant la durée, très courte il est vrai, du refroidissement brusque, la composition du système peut se modifier.

Cette modification doit évidemment être cause d'une erreur toujours de même sens, et d'autant plus faible que la durée du refroidissement est plus courte. C'est ce que l'expérience vérifie.

Calcul de la température du minimum de dissociation. — Les points de la courbe B C D se trouvant sur la ligne $\rho = f(T)$ déduite de l'équation (14), on peut calculer au moyen de cette équation la température exacte du minimum de dissociation. C'est la température qui correspond au minimum de $\frac{p_1}{p_2}$.

En prenant la dérivée du second membre de l'équation par rapport à T et en égalant à zéro cette dérivée, on voit aisément que la température du minimum de dissociation est donnée par

$$T = \frac{13170,3}{15,53} = 848$$

ou bien, dans l'échelle centigrade, par

$$t = 575°.$$

Calcul de la chaleur de formation. — Les valeurs des constantes M et N étant connues, on peut calculer au moyen

Digitized by Google

de la relation (12) la chaleur de formation de l'hydrogène sélénié à chaque température.

Cette équation peut s'écrire, en vertu des égalités (15),

$$(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\,L = n_1\varpi_1\sigma_1\frac{R}{E}(m - nT),$$

ou encore

$$L = \frac{R}{E}\sigma_0(m - nT).$$

Comme le poids moléculaire du sélénium est égal à 158 et celui de l'hydrogène égal à 2, le poids moléculaire de l'acide sélénhydrique est égal à 81.

La relation

$$pv = R\sigma T$$

donne, à 0° centigrade et à la pression normale,

$$R\sigma_0 = \frac{p_0 v_0}{273}.$$

Si l'on prend pour unité de longueur le mètre et pour unité de masse le kilogramme, on a

$$p_0 = 10333 \text{ kg}.$$

81 kilogs d'acide sélénhydrique à 0° et la pression atmosphérique occupent $22^{m3},32$; donc

$$v_0 = \frac{22{,}32}{81}\,m^3.$$

On a aussi

$$E = 425 \text{ kmg}.$$

Donc

$$L = \frac{10333 \times 22{,}32}{273 \times 425 \times 81}[m - nT]$$

ou

$$L = 0{,}02454\,(m - nT).$$

Calculons au moyen de cette formule la chaleur absorbée à 15° centigrades lors de la formation de 1 kilog. d'hydrogène sélénié à partir des éléments. Il suffit, dans l'expression précé-

Digitized by Google

dente de L, de remplacer m et n par leurs valeurs et T par 15 + 273 ou 288; on a ainsi :

$$L = 0{,}02454\,(13170{,}3 - 15{,}53 \times 288)$$

ou

$$L = 213{,}468 \text{ (calories-kilog.)}.$$

Pour former le poids moléculaire exprimé en grammes, il faudra

$$81\,L = 17300 \text{ (petites calories-gramme)}.$$

M. Fabre (1) a trouvé, par des méthodes calorimétriques, environ le nombre 18,000 pour chaleur de formation de l'hydrogène sélénié en partant du sélénium vitreux et de l'hydrogène.

L'accord entre ces nombres est remarquable, surtout si l'on remarque que d'une part la formule (12) a été établie en attribuant à l'hydrogène et à l'hydrogène sélénié les propriétés des gaz parfaits; que d'autre part on a appliqué cette formule en dehors des limites des températures qui ont servi à déterminer M et N.

Remarque. — Pour calculer les trois constantes M, N et P, on a traité la formule (14) comme une formule empirique contenant trois constantes arbitraires, comme si ces constantes n'avaient *a priori*, entre elles, aucune relation; or il n'en est rien; les constantes M et N sont liées à la chaleur de formation du composé par une relation; dans tous les cas où, jusqu'ici, on s'est servi d'une formule du type (14) pour représenter la loi d'équilibre d'un système thermodynamique, on n'a tenu aucun compte de cette relation; M. Bertrand (2) a insisté sur cette lacune; cette lacune se trouve comblée dans le cas actuel, puisque les valeurs des constantes M et N qui conviennent le mieux à la représentation de la courbe fournissent pour la chaleur de formation une valeur voisine de celle que donne l'expérience.

---

(1) Fabre, *Annales de physique et de chimie*, 6me série, t. X, p. 482.

(2) Bertrand, *Thermodynamique*.

Digitized by Google

CHAPITRE IV

Influence de la pression du gaz Hydrogène sur la formation directe de l'acide sélénhydrique.

Quand un corps gazeux peut se combiner partiellement en vase clos à un corps solide ou liquide, pour donner naissance à un composé gazeux, le rapport qui existe à chaque température entre la pression partielle du composé dans le mélange gazeux et la pression partielle du composant gazeux dépend en général de la pression totale que supporte le système.

Les variations que peut subir ce rapport sont prévues facilement par l'application de la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de pression; nous avons énoncé cette loi au début du Chapitre précédent.

En particulier, *si le composé dont il est question renferme un volume égal au sien du composant gazeux* (c'est le cas de l'acide sélénhydrique), *la pression ne doit avoir aucune influence sur la valeur du rapport considéré.*

En opérant aux températures d'ébullition du mercure (350°) et du soufre (440°) avec des tubes scellés contenant du sélénium et dans lesquels la pression de l'hydrogène introduit était de 520 et 940 millimètres de mercure, M. Ditte (1) a constaté qu'au bout du même nombre d'heures, la quantité d'acide sélénhydrique formé dans le tube où la pression est la plus forte est supérieure de 1 à 3 0/0 à celle que l'on trouve dans celui où la pression est la plus petite.

Ce léger désaccord avec la loi du déplacement de l'équilibre

(1) Ditte, *Annales de l'Ecole Normale supérieure*, 2e s., t. Ier, p. 293, 1872.

Digitized by Google

pourrait s'expliquer en invoquant la solubilité de l'hydrogène sélénié dans le sélénium liquide, la quantité de gaz absorbé étant d'autant plus forte que la pression a une valeur plus grande.

Nous nous sommes proposé d'étudier l'influence de la pression en faisant varier celle-ci dans des limites beaucoup plus étendues que dans les expériences de M. Ditte, et en employant des masses de sélénium suffisamment faibles pour éliminer autant que possible la cause d'erreur dont nous venons de parler.

Pour cela, il nous a fallu employer un procédé spécial pour introduire, dans un tube de verre contenant du sélénium, du gaz hydrogène pur sous une pression de plusieurs atmosphères.

Ce procédé est le suivant :

Le tube de verre (*fig.* 14) est formé de deux parties A et B réunies par une partie capillaire CD de plusieurs centimètres de longueur. Les extrémités sont effilées et le sélénium se trouve en A. On fait passer un courant d'hydrogène pur dans ce tube jusqu'à ce que l'air soit complètement chassé, puis on ferme à la lampe les extrémités *m* et *n*. On a ainsi, dans le tube, de l'hydrogène sous une pression peu différente de la pression atmosphérique.

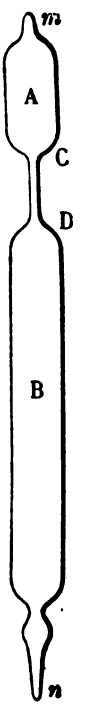


FIG. 14.

Le tube étant maintenu vertical, la partie A en haut, on introduit l'extrémité *n* dans un bain de mercure sur la surface duquel on peut exercer une pression approximativement connue H; en brisant la pointe *n* sous le mercure, celui-ci s'élève dans la partie B, comprimant l'hydrogène au-dessus de lui.

On chauffe légèrement le sélénium de manière à l'amener en C à l'état liquide; on le laisse se solidifier en cet endroit. Le sélénium ainsi solidifié forme bouchon.

En diminuant la pression que supporte la surface du mercure de la cuvette, on amène le gaz de B à

Digitized by Google

une pression voisine de la pression atmosphérique; l'hydrogène de A conserve sa pression. On peut alors, d'un trait de chalumeau entre C et D, séparer la partie A.

Nous avons pu de cette façon introduire, dans des tubes de verre scellés, du gaz hydrogène sous des pressions allant jusqu'à cinq atmosphères.

Voici les principaux résultats que nous avons obtenus relativement à la combinaison de l'hydrogène et du sélénium sous pression :

Température : 620°.

$P = 0^{gr},1$	$V = 13^{cc},3$	$v = 7^{cc},89$
	$\rho = 40,67$	$t = 45$ minutes.

La pression du gaz dans le tube était, à 23° : 520^{mm} de mercure.

$P = 0^{gr},1$	$V = 10^{cc},3$	$v = 6^{cc},07$
	$\rho = 41,12$	$t = 3$ heures.

La pression du gaz dans le tube était, à 23° : 1270^{mm} de mercure.

$P = 0^{gr},1$	$V = 9^{cc},25$	$v = 5^{cc},35$
	$\rho = 42$	$t = 3$ heures.

La pression du gaz dans le tube était, à 25° : 1520^{mm} de mercure.

$P = 0^{gr},1$	$V = 10^{cc},1$	$v = 5^{cc},83$
	$\rho = 42,3$	$t = 3$ heures.

La pression du gaz dans le tube était, à 22° : 3046^{mm} de mercure.

Température : 475°.

$P = 0^{gr},05$	$V = 10^{cc},61$	$v = 6^{cc},54$
	$\rho = 38,4$	$t = 18$ heures.

La pression du gaz dans le tube était, à 22° : 1450^{mm} de mercure.

$P = 0^{gr},07$	$V = 8^{cc},9$	$v = 5^{cc},42$
	$\rho = 39,17$	$t = 16$ heures.

La pression du gaz dans le tube était, à 23° : 2556^{mm} de mercure.

Digitized by Google

Température : 325°.

$P = 0^{gr},06$	$V = 9^{cc},37$	$v = 7^{cc},67$
	$\rho = 18,2$	$t = 240$ heures.

La pression du gaz dans le tube était, à 17° : 825^{mm} de mercure.

$P = 0^{gr},06$	$V = 9^{cc},57$	$v = 7^{cc},60$
	$\rho = 20,6$	$t = 240$ heures.

La pression du gaz dans le tube était, à 15° : 3240^{mm} de mercure.

Ces résultats montrent, comme les expériences de M. Ditte, que *l'augmentation de pression accroît très légèrement la quantité d'acide sélénhydrique produit à une certaine température;* que, *de plus, c'est à la température la moins élevée que cette influence se fait sentir davantage.*

Ces deux conséquences, loin d'être en désaccord avec la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de pression, vérifient cette loi; l'acide sélénhydrique est en effet un gaz beaucoup plus éloigné de l'état parfait que l'hydrogène. Aux températures des expériences, ce dernier peut être considéré comme obéissant à la loi de Mariotte; l'acide sélénhydrique au contraire est plus compressible que ne l'indique cette loi; il s'approche d'autant plus de l'état parfait que la température est plus élevée.

D'après cela, étant donné un système renfermant de l'hydrogène, du sélénium et de l'acide sélénhydrique, en équilibre à une température déterminée et sous une pression également déterminée, si, dans ce système, il se forme un peu d'hydrogène sélénié, la température et la pression restant invariables, *le volume doit diminuer. La diminution de volume doit être d'autant moindre que la température est plus élevée.*

La loi du déplacement de l'équilibre indique qu'un accroissement de pression doit produire la réaction qui, sous pression constante et à température constante, produit une diminution de volume; donc, d'après ce qui précède, la proportion

Digitized by Google

d'acide sélénhydrique doit augmenter par un accroissement de pression; une diminution de pression produit l'effet inverse.

Si la température est plus élevée, une même variation de pression est accompagnée d'une variation de volume moindre, donc la proportion d'hydrogène sélénié est moins modifiée.

L'expérience vérifie donc aussi complètement que possible les conclusions de la théorie.

Nous avons remarqué, en outre, que plus la pression du gaz hydrogène introduit dans les tubes est élevée, plus l'équilibre est atteint rapidement à une même température.

Tandis qu'à 475° il faut à peu près 40 heures pour arriver à l'équilibre, quand le gaz hydrogène est introduit à la pression atmosphérique, il ne faut plus que 16 heures quand la pression est de 1450^{mm} de mercure.

La même conclusion ressort encore des expériences suivantes :

Température : 470°.

$V = 10^{c3},7$	$v = 6^{c3},5$
$\rho = 39\ ,11$	$t = 9$ heures.

La pression du gaz dans le tube était, à 22° : 1727^{mm} de mercure.

$V = 8^{c3},45$	$v = 5^{c3},15$
$\rho = 39,03$	$t = 11$ heures.

La pression du gaz dans le tube était, à 22° : 1750^{mm} de mercure.

L'équilibre était donc établi après 9 heures de chauffe seulement.

Digitized by Google

SECONDE PARTIE

LES FAUX ÉQUILIBRES

CHAPITRE PREMIER

Résultats des expériences aux températures inférieures à 320°.

§ 1. — *Données expérimentales.*

Aux températures inférieures à 350°, nous avons étudié simultanément et *avec des temps de chauffe considérables* la formation directe et la décomposition de l'hydrogène sélénié sous l'action de la chaleur.

Expériences faites a 150°. — Dans un bain d'huile maintenu à 150°, nous avons placé cinq tubes; trois d'entre eux renfermaient du sélénium et un mélange d'hydrogène et d'acide sélénhydrique, les deux autres contenaient du sélénium et de l'hydrogène pur.

Ces tubes ont été placés dans le fourneau le samedi 27 avril 1895, à six heures du soir.

Le jeudi 2 mai, on a retiré un tube à hydrogène pur; l'analyse a montré qu'il ne renfermait pas traces d'hydrogène sélénié; en même temps on a refroidi un autre tube qui contenait initialement le mélange à 41 0/0 d'acide sélénhydrique; on a trouvé :

P	V	v	ρ	t
0gr,05	8cc,5	5cc,25	38,23	117 heures.

Digitized by Google

Le jeudi 9 mai, on a analysé les mélanges gazeux de deux autres tubes.

Au bout de 264 heures de chauffe, l'hydrogène ne s'était pas encore combiné au sélénium. Il restait dans le tube renfermant initialement le mélange 38,25 0/0 d'acide sélénhydrique.

On voit que le temps de chauffe ayant presque doublé, la proportion d'hydrogène sélénié est à peu près la même. On peut considérer que dans un tube maintenu à 150° et contenant initialement une forte proportion d'hydrogène sélénié, au bout d'un certain temps le mélange a une composition qui ne varie plus, la valeur de ρ qui caractérise cette composition du mélange est voisine de 38,24.

Le dernier tube de l'expérience précédente était cassé quand on l'a retiré du bain.

Dans un autre bain d'huile maintenu à 200° environ (la température a varié entre 199° et 202°) on a placé, le 20 mars 1895, à onze heures du matin, huit tubes dont deux seulement ne renfermaient que du sélénium et de l'hydrogène.

Un tube renfermant initialement 40 0/0 d'acide sélénhydrique a été retiré le samedi 27 mars, à six heures du soir; il a donc été chauffé pendant 175 heures.

L'analyse a donné :

P	V	v	ρ	t
0^{gr},05	8^{cc},25	5^{cc},9	28,48	175 heures.

Un autre tube, retiré du fourneau en même temps, a donné :

0^{gr},05	8^{cc},525	6^{cc},133	28,05	175 heures.

L'un des tubes, qui contenaient initialement de l'hydrogène pur, ne renfermait pas traces du composé après 175 heures de chauffe.

Huit jours après, on a retiré deux nouveaux tubes qui ont donné des résultats peu différents des précédents.

Digitized by Google

EXPÉRIENCES FAITES A 250°. — Un tube chauffé pendant un mois à 250° renfermait une quantité mesurable d'hydrogène sélénié; l'analyse a donné pour ρ le nombre 2,5; un autre tube, retiré du même fourneau après un mois et demi, a donné $\rho = 2,3$. Enfin, un troisième retiré après deux mois et quatre jours a donné $\rho = 2,5$.

Le système prend, dans ces conditions, au bout d'un temps très long, une composition qui ne change plus.

EXPÉRIENCES FAITES A 260°. — A cette température nous n'avons étudié que la combinaison directe du sélénium et de l'hydrogène.

Deux tubes chauffés au bain d'huile pendant un mois et un mois et demi ont donné

P	V	v	ρ	t
0gr,05	10cc,75	10cc,415	3,14	1 mois.
0 ,05	7 ,15	6 ,935	3,00	6 semaines.

EXPÉRIENCES FAITES A 270°. — Les tubes qui ont servi à étudier la décomposition de l'hydrogène sélénié renfermaient au début 0gr,05 de sélénium; après les avoir maintenus pendant deux heures à 600° environ, on les a refroidis brusquement, puis on les a placés dans un bain d'huile à 270°.

Les temps de chauffe ont été de 192, 288, 480 et 490 heures; on a trouvé pour ρ respectivement les nombres

17,1 16,5 16,05 16,3.

On peut considérer que 16 approche beaucoup de la valeur de ρ que l'on trouverait après un temps de chauffe infini.

Un tube qui renfermait initialement du sélénium et de l'hydrogène chauffé pendant 490 heures, également à 270°, a donné pour ρ le nombre 4,91; un autre, chauffé pendant un mois à la même température, a donné pour ρ le nombre 4,78.

Digitized by Google

Voici, du reste, les résultats des deux expériences :

P	V	v	ρ	t
$0^{gr},05$	$10^{cc},1$	$9^{cc},6$	4,91	490 heures.
0 ,05	8 ,7	8 ,285	4,78	1 mois.

On voit que la proportion d'hydrogène sélénié qui se forme directement ne dépasse pas 0,048 de la pression totale du mélange.

Expériences faites aux températures comprises entre 300° et 325°. — Nous donnons dans le tableau suivant les résultats des expériences; dans la première colonne se trouvent les valeurs de la température; dans la seconde, les temps de chauffe t, et dans les deux autres les valeurs de ρ correspondantes. Nous indiquons dans la dernière colonne les valeurs de ρ que l'on obtiendrait au moyen de l'équation (14). (On se rappelle que l'on a calculé les coefficients M, N et P de cette équation au moyen des résultats de trois expériences faites à des températures supérieures à 320°.)

T	t en heures.	Valeurs de ρ		
		Combinaison.	Décomposition.	Formule.
300°	212	0,124	0,172	0,15
»	322	0,127	0,170	»
315	196	0,164	0,185	0,174
»	320	0,1625	0,1801	»
325	175	0,187	0,193	0,192
»	213	0,1882	0,192	»

A partir de 325°, on obtient la même limite à peu près, soit par combinaison, soit par décomposition.

Les résultats des expériences faites aux températures

Digitized by Google

inférieures à 325° nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° *La combinaison directe de l'hydrogène et du sélénium est un phénomène limité; la décomposition de l'acide sélénhydrique sous l'influence de la chaleur est également un phénomène limité.*

2° *Pour une même température, la composition limite du mélange gazeux que l'on obtient en partant de l'hydrogène et du sélénium diffère notablement de celle du mélange gazeux que l'on obtient en partant d'un système riche en hydrogène sélénié. Le second mélange est toujours plus riche en hydrogène sélénié que le premier.*

3° *Les deux compositions limites diffèrent d'autant plus que la température est plus basse. Au fur et à mesure que la température s'élève, les compositions limites tendent à s'identifier; elles se confondent, comme nous l'avons vu plus haut, aux températures supérieures à 325°.*

§ 2. — *Des faux équilibres.*

Les résultats des expériences faites aux températures inférieures à 320° peuvent être représentés par deux branches de courbes AB et acB (*fig.* 13, p. 192) qui viennent se raccorder au point B avec la branche de courbe BCD que nous avons pu construire avec les résultats des expériences relatives aux températures supérieures à 320°.

La branche acB présente une ordonnée minimum qui correspond à peu près à la température de 270°.

Considérons un point quelconque α de la branche de courbe AB; il figure un état d'équilibre du système, obtenu en maintenant pendant un temps suffisamment long, à la température correspondante θ, un tube scellé renfermant initialement du sélénium et de l'hydrogène.

D'après la loi du déplacement de l'équilibre par la tempéra-

Digitized by Google

ture (si l'on se rappelle que l'hydrogène sélénié est, aux températures dont il est question dans ce Chapitre, un composé endothermique), une élévation de température doit avoir pour effet d'accroître la proportion d'hydrogène sélénié dans le mélange; c'est, en effet, ce qui a lieu. Au contraire, un abaissement de température doit être accompagné d'une destruction partielle du composé; or, cette décomposition est impossible.

La loi du déplacement de l'équilibre par la température n'est donc plus d'accord ici avec l'expérience.

Considérons de même un point β de la branche de courbe acB; il figure également un état d'équilibre du système étudié, état d'équilibre obtenu en partant d'un mélange plus riche en hydrogène sélénié que ne l'indique l'ordonnée du point β. La loi du déplacement de l'équilibre annonce qu'une élévation de température doit avoir pour effet d'accroître la proportion d'hydrogène sélénié; or, c'est le contraire qui a lieu : une partie de ce gaz se détruit; un abaissement de température devrait produire une dissociation partielle du composé; cette dissociation est impossible.

La loi du déplacement de l'équilibre par la température se trouve donc contredite par l'expérience.

Les deux branches de courbes acB, AB limitent une région dont chaque point représente encore un état d'équilibre du système. Si l'on considère un quelconque de ces états d'équilibre, par exemple celui qui est figuré par le point K, il n'est aucunement troublé si l'on élève ou si l'on abaisse la température du système. La loi du déplacement de l'équilibre est encore ici contredite.

Tandis que la thermodynamique classique nous indique que les points figuratifs des divers états d'équilibre doivent être distribués sur une courbe qui s'élève constamment de gauche à droite (puisque le composé est endothermique), l'expérience nous montre, au contraire, qu'il existe une infinité d'autres états d'équilibre dont les points figuratifs sont distribués dans toute une région du plan.

Digitized by Google

M. Duhem (1) a donné le nom de *faux équilibres* aux équilibres dont nous venons de parler, qui sont expérimentalement réalisables, bien que la thermodynamique classique les déclare impossibles, réservant, au contraire, le nom d'*équilibres véritables* à ceux qui sont prévus par la théorie.

Pour le système : hydrogène, sélénium, hydrogène sélénié, les états d'équilibre prévus par la théorie sont figurés par des points distribués sur la courbe FBCD; la théorie nous indique qu'il n'y a que ceux-là. L'expérience montre bien que ces équilibres prévus sont réalisables, mais elle indique, en outre, qu'il en existe une foule d'autres dont les points figuratifs se trouvent situés dans la région III.

Cette exception et toutes celles que l'on rencontre dans l'étude d'autres systèmes présentent un caractère commun :

Quand la thermodynamique classique fait prévoir qu'un système sera en équilibre dans certaines conditions, il est, en effet, en équilibre dans ces conditions. Mais il peut arriver qu'il soit effectivement en équilibre dans des conditions où, selon la théorie, il n'y devrait pas être.

Les faux équilibres dont nous venons de parler ont leurs analogues parmi les équilibres purement mécaniques.

Considérons, par exemple, un cylindre dans lequel se meut un piston et supposons ce piston attaché à l'extrémité d'un ressort dont l'autre extrémité est fixée en un point 0.

D'après les théorèmes de la mécanique classique, ce piston doit être en équilibre quand son poids fait équilibre à la tension du ressort, ce qui arrive par exemple quand il occupe la position A.

Pratiquement, le piston est en équilibre dans toutes les positions que l'on peut lui faire occuper dans le cylindre entre deux positions limites A_1 et A_2, ces positions dépendant de la nature de la surface du cylindre et de la nature de la partie de la surface du piston qui se trouve en contact avec le cylindre.

(1) P. Duhem, *Traité élémentaire de Mécanique chimique*, t. Ier, p. 203.

Digitized by Google

On dit, pour expliquer cette contradiction, que le piston *frotte* sur le cylindre et que la mécanique classique ne tient pas compte du frottement.

Si l'on examine un exemple quelconque d'équilibre dû au frottement, on parvient à la règle suivante :

Toutes les fois que la mécanique où l'on fait abstraction du frottement fait prévoir qu'un état du système étudié est un état d'équilibre, l'expérience confirme cette conclusion; mais il peut arriver que le système soit en équilibre dans des états non prévus par la mécanique où l'on fait abstraction du frottement.

On voit, d'après cela, qu'il y a une grande analogie entre les équilibres mécaniques dus au frottement et les faux équilibres chimiques.

L'analogie est d'autant plus profonde que la mécanique où l'on fait abstraction du frottement peut être regardée comme un cas particulier de la thermodynamique classique.

En l'exemple précédent du piston qui se déplace dans un cylindre, d'après la mécanique classique, il y a équilibre quand la résultante des deux forces verticales qui agissent sur le piston est nulle. Si P représente le poids du piston, T la tension du ressort, la condition d'équilibre se traduit par la relation

$$P = T,$$

c'est-à-dire par une *égalité*.

Pratiquement, on observe des positions d'équilibre du piston pour lesquelles la résultante des actions est différente de zéro. Ces équilibres s'observent dans toutes les positions du piston pour lesquelles la résultante des deux forces qui agissent est inférieure à une valeur déterminée φ qui dépend de la nature de la surface interne du cylindre et de la nature de la surface du piston qui se trouve en contact avec lui.

La condition d'équilibre du piston au-dessus de la position A s'exprimera par la relation

$$P - T \leqq \varphi;$$

Digitized by Google

pour les équilibres au-dessous de A, par la condition

$$T - P \leqq \varphi.$$

Dans le cas où il y a frottement, les conditions d'équilibre d'un système ne s'expriment plus par des égalités entre les forces agissantes, mais par des *inégalités*.

Un autre exemple va nous montrer encore plus nettement l'analogie qui existe entre les faux équilibres chimiques et les équilibres dus au frottement.

Considérons un cylindre plein d'air fermé à la partie inférieure. Dans ce cylindre se meut un piston sur lequel on peut déposer des poids; la surface du piston est, je suppose, pour simplifier, égale à l'unité.

Désignons par H la pression de l'atmosphère gazeuse qui se trouve au-dessus du piston, par ϖ le poids de celui-ci, par p le poids que l'on dépose sur lui.

Si l'on néglige le frottement du piston sur le cylindre dont l'axe est suivant la verticale, il y a, pour chaque valeur du poids p, une position d'équilibre du piston, et une seule. Par exemple, si L représente la distance AB du bas du piston au fond du cylindre, quand $p = 0$, et x la nouvelle distance A'B, quand le poids introduit a la valeur p, on aura, en appliquant la loi de Mariotte à la masse gazeuse enfermée dans le cylindre, la relation

$$(1) \qquad (H + \varpi) L = (H + \varpi + p) x$$

qui déterminera la position d'équilibre en question.

Il sera facile de construire la courbe dont l'équation est (1) et qui donnera immédiatement pour chaque valeur de p la valeur de x correspondante, c'est-à-dire la position du piston.

Cette courbe est une hyperbole équilatère, (*fig.* 15) dont l'une des asymptotes est l'axe des p, l'autre une parallèle à ox située à gauche de cet axe à la distance $p = H + \varpi$.

Nous pourrons appeler cette courbe la courbe des *équilibres*

Digitized by Google

véritables du piston. En effet, si nous déplaçons virtuellement le piston vers le bas de manière que le point représentatif de l'état du système vienne en α, la force élastique du gaz comprimé devient supérieure à la pression qui agit sur le piston, celui-ci va s'élever et revenir à sa position primitive; si, au contraire, on soulève le piston de manière que le point figuratif vienne en β, la force élastique du gaz devient inférieure à la pression extérieure qui ramène encore le piston à sa position initiale.

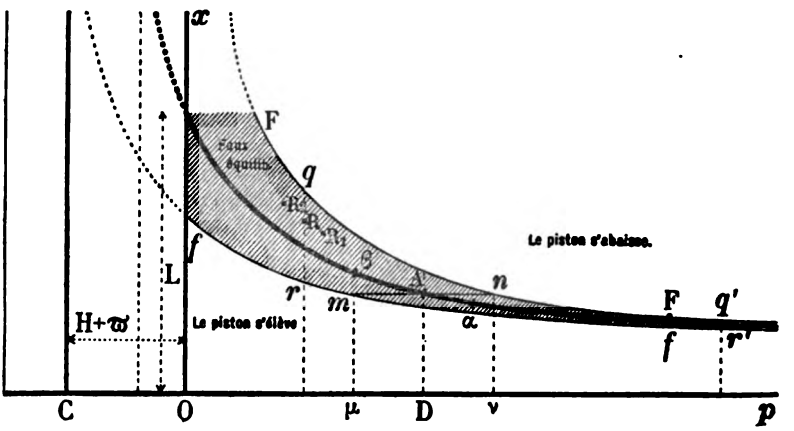


FIG. 15.

Supposons maintenant que le piston frotte à l'intérieur du cylindre.

Cela veut dire, si nous désignons en général par P et P' les pressions que supportent les deux faces du piston, que l'équilibre n'aura pas lieu seulement quand la relation

$$P = P'$$

sera satisfaite, mais encore pour toutes les positions du piston pour lesquelles la différence des pressions P et P' sera inférieure en valeur absolue à une grandeur φ, dépendant de la nature des surfaces en contact.

Considérons une position d'*équilibre véritable* du piston;

Digitized by Google

on a évidemment $P = P'$; déposons sur la face supérieure un poids ϖ, l'équilibre ne sera pas troublé si l'on a :

$$\varpi \leqq \varphi.$$

De même, enlevons du poids p déposé sur la face supérieure du piston une quantité ϖ' ; tant que l'on aura

$$\varpi' \leqq \varphi$$

l'équilibre subsistera.

Pour toutes les valeurs de ϖ et de ϖ' satisfaisant aux deux inégalités précédentes, il y aura équilibre.

Les points figuratifs de ces divers états d'équilibre sont distribués sur une portion de droite mn parallèle à op et de longueur égale à 2φ, le point A' étant le milieu de mn.

Pour la valeur de x considérée, le poids déposé sur le piston peut prendre toutes les valeurs comprises entre les limites $O\mu$ et $O\nu$, il y aura toujours équilibre.

Ce que nous venons de dire pour le point A' peut se répéter pour chaque point de la courbe des équilibres véritables.

Il résulte de là que l'on peut tracer deux courbes ff et FF, lieu des points m et n quand A' se déplace sur la courbe des équilibres véritables. Entre ces deux lignes se trouve une région dont chaque point figure un état d'équilibre du piston. Ces équilibres non prévus par la théorie peuvent être appelés *faux équilibres*.

Remarquons que la région des faux équilibres, d'abord assez large pour les faibles valeurs de p, se rétrécit de plus en plus quand p augmente. Pour des valeurs de p suffisamment grandes, les deux courbes ff et FF viennent se confondre avec la courbe des équilibres véritables.

L'exemple que nous venons d'étudier fait voir encore mieux la grande analogie qu'il y a entre les faux équilibres chimiques et les équilibres mécaniques dus au frottement.

Dans le cas d'un système dénué de frottement, la condition

Digitized by Google

d'équilibre s'exprime par des égalités. Par exemple, dans le système étudié précédemment, on doit avoir :

$$[H + \varpi] L = [H + \varpi + p] x;$$

on en tire une seule valeur de x correspondant à une valeur déterminée de p.

Dans le cas où il y a frottement, la condition d'équilibre est remplacée par deux inégalités :

$$-\varphi x \leqq (H + \varpi)L - (H + \varpi + p)x \leqq \varphi x.$$

Dans le cas d'un système tel que celui que nous avons étudié (hydrogène, sélénium, hydrogène sélénié) la condition d'équilibre s'exprime comme nous l'avons vu, si le volume est constant, par la relation

$$dS = \frac{1}{ET} dU \ (^1).$$

S est l'entropie du système, U l'énergie interne, T la température absolue et E l'équivalent mécanique de la chaleur. On peut écrire cette relation sous la forme :

$$d(ETS - U) = 0$$

et en posant

$$F = U - ETS,$$
$$dF = 0.$$

F est une fonction qui dépend du volume, de la température et d'une variable α (2) dont la valeur fixe la composition du système (3).

---

(1) Voir Chapitre IV.

(2) Si le système renferme une masse m du composé et si M représente la masse la plus grande du composé qui soit compatible avec la composition du système, on peut prendre :

$$\alpha = \frac{m}{M}.$$

(3) La fonction F est appelée par M. Duhem le *Potentiel thermodynamique interne* du système considéré.

Digitized by Google

Si le volume est invariable ainsi que la température, la condition d'équilibre s'écrit, par exemple :

$$\frac{\partial F\,(V,\alpha,T)}{\partial \alpha} = 0; \tag{1}$$

du moins c'est ce qu'indique la thermodynamique classique.

Nous avons vu que l'expérience indique qu'il existe d'autres états d'équilibre que ceux qui sont déterminés par cette égalité.

D'autre part, étant donné qu'il existe une grande analogie entre l'étude du frottement et l'étude des faux équilibres, M. Duhem a proposé de remplacer la condition d'équilibre (1) par la suivante, beaucoup plus générale :

$$\varphi\,(V,\alpha,T) \leqq -\frac{\partial F\,(V,\alpha,T)}{\partial \alpha} \leqq -\varphi(V,\alpha,T), \tag{2}$$

$\varphi\,(V,\alpha,T)$ étant essentiellement négatif.

La condition (1) se trouve contenue dans la condition (2).

L'équation

$$\frac{\partial F\,(V,\alpha,T)}{\partial \alpha} + \varphi\,(V,\alpha,T) = 0 \tag{3}$$

représente une ligne qui est située en entier au-dessus de la ligne qui a pour équation

$$\frac{\partial F(V\alpha T)}{\partial \alpha} = 0$$

et qui s'appelle *ligne des équilibres véritables*.

L'équation

$$\frac{\partial F\,(V,\alpha,T)}{\partial \alpha} - \varphi(V,\alpha,T) = 0$$

représente une ligne située en entier au-dessous de la ligne des équilibres véritables.

En tout point de la bande située entre ces deux lignes, la condition (2) est vérifiée et le système est en équilibre; cette bande se nomme *région des faux équilibres*.

Digitized by Google

Il résulte de ce que nous venons de dire que *la ligne des équilibres véritables se trouve tout entière dans la région des faux équilibres.*

On ne pourrait, d'après cela, observer expérimentalement que des états de faux équilibres. Or, il n'en est rien; et si, aux températures basses, quand il s'agit de changements chimiques, on observe très facilement des états de faux équilibres, aux températures élevées, au contraire, on n'observe plus que des équilibres véritables; il faut donc admettre que les deux lignes qui limitent la région des faux équilibres, assez éloignées l'une de l'autre aux températures basses, se confondent pratiquement aux températures élevées. Ceci a conduit M. Duhem à faire l'hypothèse suivante :

Quand la variation de la variable α constitue un changement d'état chimique, la fonction positive

$$-\varphi(V, \alpha, T)$$

décroît sans cesse quand la température croît; elle a une très grande valeur à basse température et tend vers zéro quand la température s'élève.

Cette hypothèse peut encore s'énoncer de la manière suivante :

Sous volume constant, à basse température, les deux lignes qui limitent la région des faux équilibres sont extrêmement éloignées de la ligne des équilibres véritables; quand la température s'élève, elles se rapprochent de cette dernière et tendent asymptotiquement vers elle quand la température croît au delà de toute limite.

Les expériences faites entre 300 et 325° (page 220) montrent que les deux lignes qui limitent la région des faux équilibres se rapprochent rapidement l'une de l'autre et qu'à partir de 320° elles sont pratiquement confondues. Les erreurs expérimentales ne permettent pas de séparer ces deux lignes au delà de cette limite.

Digitized by Google

De plus, si l'on détermine les constantes de la formule (14) par des expériences faites au-dessus de 320° et si l'on extrapole cette formule pour obtenir, au-dessous de 320°, le tracé de la ligne des équilibres véritables qui n'a plus, à ces températures, qu'un sens purement mathématique, on constate, conformément à la théorie précédente, que cette ligne des équilibres véritables est tout entière tracée dans la région des faux équilibres, et que les deux lignes qui bornent cette dernière région se raccordent tangentiellement à la première à une température voisine de 320°.

Digitized by Google

CHAPITRE II

Combinaison du Sélénium et de l'Hydrogène dans un espace inégalement chauffé.

§ 1. — *Discussion théorique.*

Nous avons vu que les résultats des expériences relatives à la combinaison directe du sélénium et de l'hydrogène et à la décomposition de l'hydrogène sélénié sous l'influence de la chaleur, peuvent être représentés par trois portions de courbes AB, *ac*B et BCD qui se raccordent au point B.

Ces courbes partagent le plan en trois régions; un point de l'une de ces régions représente un état déterminé d'un système qui contiendrait, à la température représentée par l'abscisse de ce point, du sélénium en excès et une proportion d'hydrogène sélénié donnée par l'ordonnée M_1P_1 du même point.

Trois cas peuvent se présenter :

1° *Le point* M_1 *se trouve dans la région* I. — L'expérience montre que le système correspondant n'est pas en équilibre; une partie de l'hydrogène libre se combine au sélénium, et la proportion d'hydrogène sélénié croît jusqu'à ce que le point figuratif vienne occuper la position μ sur la courbe.

A chaque point de la région I correspondra un système dans lequel la proportion d'hydrogène sélénié ira en croissant avec le temps; la région I est appelée *région de combinaison.*

2° *Le point* M_2 *se trouve dans la région* II. — Le système correspondant n'est pas, non plus, en équilibre; la proportion d'hydrogène sélénié ne peut y demeurer invariable;

Digitized by Google

l'expérience montre qu'une partie de ce gaz se décompose jusqu'à ce que le point figuratif du système vienne occuper la position μ.

Les systèmes dont les points figuratifs seront dans la région II seront toujours le siège d'une décomposition; la région II est appelée *région de dissociation*.

3° *Le point* M_3 *se trouve dans la région* III. — Dans le système correspondant, la proportion d'hydrogène sélénié ne peut augmenter, puisqu'elle est déjà supérieure à la quantité $\alpha\theta_3$ qui peut se former directement à la température θ_3; elle ne peut pas non plus diminuer, étant déjà inférieure à la quantité minimum qui peut exister à la même température.

Le système se trouve donc en état d'équilibre, mais c'est là un équilibre particulier. Si, la température restant constante, on modifie dans un sens ou dans un autre la proportion d'hydrogène sélénié du système, on obtient un nouvel état d'équilibre, le système ne revient pas à sa composition initiale.

Ces états particuliers, qui correspondent à des points figuratifs situés dans la région III, sont des états de faux équilibres.

Cette région est dite *région des faux équilibres*.

Ces considérations vont nous permettre de nous rendre compte des phénomènes que présente un tube qui renferme du sélénium et de l'hydrogène, et dont la température varie graduellement d'une extrémité à l'autre.

Nous ferons abstraction pour le moment de la volatilité du sélénium; nous examinerons plus loin les effets de cette volatilité.

Nous supposerons toujours que le sélénium ait été placé, au début de l'expérience, à l'extrémité du tube qui doit être portée à la température la plus élevée.

Trois cas sont à distinguer :

1° LES TEMPÉRATURES EXTRÊMES DU TUBE PARTIELLEMENT CHAUFFÉ SONT TOUTES DEUX SUPÉRIEURES A 350°. — Le tube

Digitized by Google

étant placé bien horizontalement dans le fourneau, voici ce qui se passe :

Au début de l'expérience, les points figuratifs qui correspondent aux diverses portions du système sont tous situés sur l'axe des températures, entre les points t_1 et T_1 (*fig.* 16); ils sont dans la région de combinaison; le sélénium se combine donc à l'hydrogène, et s'il n'y avait pas le phénomène de la diffusion des gaz, au bout d'un certain temps, les points figuratifs correspondant aux diverses sections du tube seraient répartis sur la courbe AB, entre les points M et N.

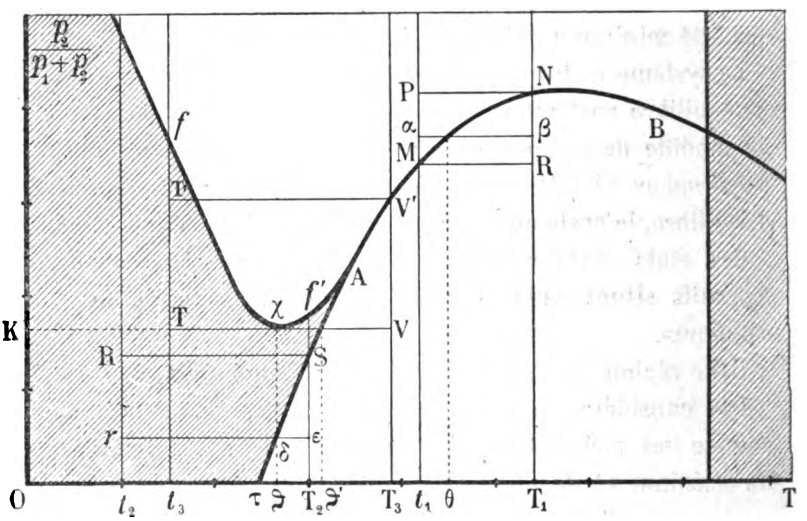


FIG. 16.

Les choses ne se passent pas ainsi pour plusieurs raisons :

1° Par la diffusion, la composition du mélange gazeux tend à devenir la même en chaque point.

2° Étant donné que la combinaison de l'hydrogène et du sélénium s'effectue d'autant plus rapidement que la température est plus élevée, la composition du mélange tend à se rapprocher de celle qui correspond au point le plus chaud du tube.

Au bout d'un certain temps, les points figuratifs des diverses

Digitized by Google

portions du système se trouvent distribués sur la droite NP.

Ces points se trouvant dans la région de décomposition, du sélénium se dépose dans les parties plus froides du tube.

Ce corps se trouve donc transporté ainsi de l'extrémité chaude à l'extrémité froide par un phénomène de volatilisation apparente.

La décomposition du gaz sélénhydrique ne trouble pas sensiblement l'équilibre représenté par la droite NP tant qu'il reste du sélénium à la température T_1, la combinaison des deux corps à cette température étant beaucoup plus rapide que la décomposition aux températures plus basses.

A partir du moment où il n'y a plus de sélénium à l'extrémité chaude du tube, l'état du système est représenté à chaque instant par une droite parallèle à PN et qui se rapproche lentement de MR.

Considérons une position $\alpha\varpi\beta$ de cette droite et soit θ la température correspondant au point ϖ. Entre les températures θ et T_1, les points figuratifs sont dans la région de combinaison; de l'hydrogène sélénié *se formerait* s'il y avait du sélénium aux différents points du tube maintenus à ces températures; dans tous les cas, *il ne peut se décomposer*. Entre les températures t_1 et θ, les points figuratifs se trouvant dans la zone de décomposition, l'acide sélénhydrique se décompose; la masse totale de ce gaz diminuant, la droite $\alpha\varpi\beta$ s'abaisse. Finalement, quand tout le sélénium se trouve rassemblé à l'extrémité froide, les points représentatifs correspondant aux diverses sections du tube sont tous sur la droite MR située dans la région de combinaison.

Il ne peut y avoir de combinaison faute de sélénium; l'acide sélénhydrique existant ne peut se décomposer; l'équilibre est alors atteint et l'on voit bien que *la composition du mélange gazeux est la même que si le tube avait été maintenu en tous ses points à la température la plus basse* t_1.

Le sélénium en excès, même supposé non volatil, se trouve condensé tout entier au point le plus froid du tube.

Digitized by Google

2° LES TEMPÉRATURES EXTRÊMES DU TUBE SONT TOUTES DEUX INFÉRIEURES A 310°. — Au début, les points figuratifs qui correspondent aux diverses portions du système sont situés sur l'axe des températures entre les points t_1 et T_1, puisque le tube renferme de l'hydrogène pur. Ces points ne sont pas tous dans la région de combinaison; il n'y a guère dans cette région que ceux dont la température est comprise entre τ et T_1. En ces points, le sélénium s'unit à l'hydrogène et, à cause de la diffusion, l'état du système est représenté à chaque instant par une droite $\gamma\delta\varepsilon$ qui s'élève lentement jusqu'à la position RS. Alors tous les points figuratifs se trouvant dans la région des faux équilibres, il ne peut plus se produire de combinaison ni de décomposition, et l'équilibre est atteint; comme on le voit, *il est le même que si le tube avait été entièrement porté à la température du point le plus chaud.*

Le sélénium demeure à l'extrémité chaude du tube, là où on l'avait placé initialement.

3° SUPPOSONS ENFIN QUE LES TEMPÉRATURES EXTRÊMES SOIENT L'UNE SUPÉRIEURE A 310° ET L'AUTRE VOISINE DE LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE. — A chaque instant, les points figuratifs correspondant aux diverses sections du tube sont encore, à cause du phénomène de diffusion, sur une portion de droite parallèle à l'axe OT et limitée par les ordonnées correspondantes à t_1 et T_1.

Une portion de cette droite se trouve dans la région de combinaison; il se forme donc de l'hydrogène sélénié dans les parties correspondantes du tube; l'autre portion se trouve dans la région des faux équilibres; il n'y a ni combinaison, ni décomposition, ni dissociation aux points correspondants du tube. La proportion d'acide sélénhydrique va donc en croissant pour ces deux raisons et atteint la valeur OK.

Mais quand elle a atteint cette valeur, une portion de la droite TV se trouve encore dans la région de combinaison; il

Digitized by Google

continue donc à se former de l'hydrogène sélénié à la température T_2. Une partie de ce gaz se décompose aux points du tube dont la température est voisine de celle qui correspond au minimum de l'ordonnée de la courbe ff'.

Comme la combinaison à la température T_2 est un phénomène plus rapide que la décomposition aux températures plus basses, la quantité d'hydrogène sélénié continue à croître jusqu'à ce que les points figuratifs soient tous distribués sur la portion de droite T'V'. Une partie de ces points se trouvent dans la région de décomposition; de l'hydrogène sélénié est détruit à chaque instant dans les parties correspondantes du tube et la proportion ne demeure invariable que grâce à la production simultanée d'acide sélénhydrique à l'extrémité chaude.

Par suite de cette combinaison dans les parties chaudes et de cette décomposition de l'hydrogène sélénié dans les parties plus froides du tube, le sélénium se trouve déplacé et transporté aux points de l'appareil où la température est voisine de ϑ.

Il arrive donc un moment où l'extrémité chaude du tube ne renferme plus de sélénium, il ne peut plus se former d'hydrogène sélénié dans cette région; en revanche ce gaz continue à se décomposer dans les parties plus froides. A partir de cet instant, la proportion d'acide sélénhydrique diminue dans tout le tube, et la droite, lieu des points figuratifs, se rapproche de TV; quant au sélénium, il se rassemble dans un espace de plus en plus restreint. L'équilibre n'est atteint que quand la droite T'U' est venue se confondre avec TV; alors une portion XV se trouve dans la région de combinaison; aux points correspondants du tube la proportion d'hydrogène sélénié pourrait augmenter s'il se trouvait du sélénium en ces points; elle ne peut pas diminuer. Une autre portion XT se trouve, dans la région des faux équilibres, aux points correspondants du tube; l'hydrogène sélénié ne peut ni se former, ni se détruire.

On a donc bien atteint l'équilibre et l'on voit que, dans ces conditions, *la composition finale du mélange gazeux est indé-*

Digitized by Google

pendante des températures extrêmes; elle tend vers une valeur parfaitement déterminée. La proportion d'hydrogène sélénié, quand l'équilibre est atteint, est donnée par la valeur de l'ordonnée $X\vartheta$.

Le sélénium supposé non volatil vient se condenser en un point du tube où la température est voisine de ϑ.

§ 2. — *Vérifications expérimentales.*

L'expérience vérifie, comme nous allons le voir, les propositions que nous venons d'énoncer, en ce qui concerne la composition du mélange gazeux contenu dans le tube; les phénomènes de volatilisation apparente du sélénium sont masqués par des phénomènes dus à la volatilité réelle de ce corps; nous verrons comment on peut séparer les deux genres de phénomènes.

Pour vérifier expérimentalement les propositions énoncées plus haut, nous avons employé un fourneau (*fig.* 17) dont la

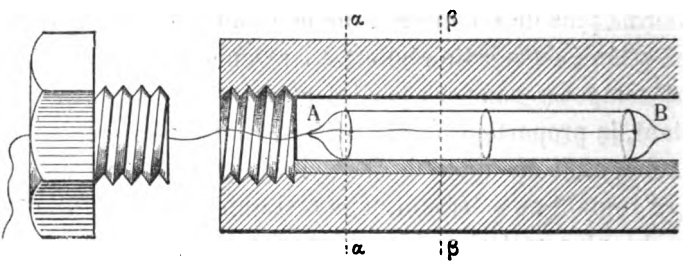


FIG. 17.

partie principale consistait en un cylindre de fonte très épais ayant les dimensions suivantes : longueur, $0^m,50$; diamètre extérieur, $0^m,075$; diamètre intérieur, $0^m,03$. Ce tube pouvait être fermé à ses extrémités au moyen de deux bouchons à vis. Il était disposé horizontalement suivant l'axe d'un four cylindrique formé de briques et d'argile; de cette façon, la flamme des becs de gaz avec lesquels on chauffait le tube sur une petite étendue était forcée de lécher toute la surface du cylindre

Digitized by Google

comprise entre deux sections droites $\alpha\alpha$, $\beta\beta$; les gaz chauds s'échappaient ensuite par une fente étroite située à la partie supérieure du four.

Au moyen de la pince thermoélectrique, nous avons étudié la distribution des températures dans l'espace occupé par le tube scellé.

Dans une même section droite du tube, la température varie d'un point à l'autre; nous n'avons cependant pas observé de variations supérieures à 5°.

La température moyenne d'une telle section variait d'un instant à l'autre; les différences, qui ne dépassaient pas 10° dans la journée, pouvaient atteindre 25° au moment de la variation brusque de la pression du gaz d'éclairage.

Enfin, d'une section à une autre, la température moyenne variait assez irrégulièrement.

Après avoir placé le tube scellé bien horizontalement dans le fourneau, on le chauffait pendant un temps suffisamment long en déterminant toutes les vingt minutes la température aux extrémités A et B.

Dans une première expérience, la température de l'extrémité la plus chaude a oscillé autour de la valeur moyenne 658°; l'extrémité la plus froide était à une température voisine de 425°; le tube avait environ 12 centimètres de longueur.

Après avoir chauffé pendant douze heures, on a refroidi brusquement le tube scellé en le faisant tourner en fronde.

Voici les résultats de cette expérience :

P	V	v	ρ	t
$0^{gr},1$	$14^{cc},5$	$9^{cc},166$	36,78	12 heures.

Un tube maintenu pendant le même temps *entièrement* à la température $t = 425°$ donnerait pour ρ la valeur 34,2; maintenu à la température $T = 660°$, il donnerait $\rho = 39,5$.

Une autre expérience a donné les résultats suivants :

L'extrémité A du tube était à une température voisine de

Digitized by Google

640°; l'extrémité B à une température différant très peu de 440°; on a trouvé, après cinq heures de chauffe :

$0^{gr},1$	$16^{cs},166$	$10^{cs},3$	36,28	5 heures.

Un tube maintenu pendant le même temps à la température $t = 440°$ donnerait pour ρ le nombre 35,2; chauffé totalement à 640°, il donnerait $\rho = 40,1$.

Enfin nous avons maintenu pendant vingt-quatre heures l'extrémité d'un tube à une température voisine de 510°, l'autre étant à une température différant peu de 350°; nous avons trouvé :

$0^{gr},1$	$14^{cs},35$	$10^{cs},835$	24,5	24 heures.

Un tube maintenu pendant le même temps à 350° eût donné $\rho = 23,4$; à 510°, la valeur de ρ eût été $\rho = 39,8$.

Dans toutes ces expériences, le sélénium avait été placé, au début, à l'extrémité du tube qui devait être portée à la température la plus élevée. On a toujours constaté que ce corps occupait, à la fin, l'extrémité la plus froide du tube.

On s'est efforcé de le maintenir à cet endroit pendant la durée très courte du refroidissement brusque.

Malgré l'incertitude qui règne sur la valeur exacte des températures extrêmes, les résultats précédents sont suffisamment nets et montrent bien que quand aucun point du tube n'est à une température inférieure à 350°, le mélange gazeux acquiert la même composition que si le tube avait été tout entier porté à la température du point le plus froid.

Supposons maintenant que l'extrémité la plus chaude du tube soit à une température inférieure à 310°.

Il suffit, pour réaliser l'expérience, de placer l'extrémité du tube où se trouve le sélénium dans un bain de mercure maintenu à la température voulue, l'autre partie du tube demeurant hors du fourneau.

Première expérience. — Un tube renfermant $0^{gr},2$ de sélénium a été chauffé partiellement de cette façon, la température

Digitized by Google

du bain étant égale à 260°. Après cent quatre-vingt-seize heures de chauffe, on a analysé le mélange gazeux; on a trouvé ainsi $\rho = 3,12$; un tube maintenu pendant le même temps et totalement à la même température a donné $\rho = 3,12$.

Deuxième expérience. — Un tube contenant 0gr,1 de sélénium avait l'une de ses extrémités à 285°, l'autre extrémité était placée dans l'air; on a trouvé, après deux cent dix heures de chauffe, $\rho = 8,4$; un tube complètement chauffé à la même température a donné $\rho = 8,5$.

On voit que dans le cas où aucun point du tube n'est porté à une température supérieure à 300°, le mélange gazeux a la même composition que si le tube avait été entièrement porté à la température du point le plus chaud.

Enfin supposons que les températures extrêmes soient, l'une supérieure à 350°, l'autre voisine de la température ordinaire.

L'expérience se réalise très facilement. Voici quelques résultats :

$T = 592°$	$\rho = 19,86$	$t = 160$ heures.
$T = 680°$	$\rho = 20,02$	$t = 162$ —
$T = 700°$	$\rho = 19,77$	$t = 69$ —

Dans ces conditions, la composition finale du mélange gazeux est indépendante de la valeur des températures extrêmes.

Remarque. — Dans toutes les expériences précédentes, les tubes ont été placés *horizontalement* dans le fourneau; on s'est assuré que le temps de chauffe employé était suffisant pour atteindre l'équilibre dans les conditions des expériences.

L'expérience montre aussi que la formation de l'acide sélénhydrique dans les parties chaudes du tube doit être un phénomène beaucoup plus rapide que la destruction de ce gaz dans les parties plus froides.

Si, en effet, dans les expériences citées au début, on refroidit brusquement les tubes avant que le sélénium ait quitté l'extrémité où la température a la plus grande valeur, on trouve que

Digitized by Google

la composition du mélange gazeux diffère très peu de celle que l'on obtiendrait avec un tube maintenu entièrement à la température de cette extrémité.

Voici les résultats de trois expériences; les tubes ont été chauffés dans le fourneau que nous avons décrit plus haut, les températures extrêmes étaient approximativement 500° et 355°; on a trouvé :

P	V	v	ρ	
0gr,10	18cc,7	11cc,40	39,01	2 heures.
0 ,10	18 ,2	11 ,18	38,55	2 —
0 ,10	16 ,5	12 ,44	24,6	150 —

Au bout de cent cinquante heures de chauffe, le sélénium se trouve complètement transporté à l'extrémité froide du tube; on voit qu'au moment de l'équilibre, on a à peu près la même composition que si le tube avait été maintenu entièrement à 350°, la valeur de ρ correspondant à cette température étant 23,4.

Au contraire, au bout de deux heures il y a encore du sélénium à l'extrémité chaude, et la composition du mélange est presque identique à celle que l'on obtiendrait avec un tube dont tous les points seraient à la température de 500°.

Ce résultat très net est important. On peut faire en sorte qu'il y ait constamment du sélénium à l'extrémité chaude du tube; il suffit pour cela de placer celui-ci verticalement dans le fourneau; si la masse de sélénium est suffisante, le corps condensé dans les parties froides de l'appareil retombe à chaque instant en vertu de son poids dans les parties chaudes. L'équilibre qui tend à s'établir dans le sens que nous avons indiqué se trouve à chaque instant détruit par ce phénomène du transport purement mécanique du sélénium liquide d'une extrémité à l'autre.

M. Ditte qui, dans ses expériences, employait des masses très notables de sélénium et qui, de plus, chauffait les tubes verticalement, a indiqué que, dans tous les cas, les tubes par-

Digitized by Google

tiellement chauffés conduisaient aux mêmes résultats que les tubes maintenus entièrement à la température du point le plus chaud de l'appareil précédent.

Nous savons maintenant comment il faut modifier cette loi.

§ 3. — *Phénomènes de volatilisation apparente.*

Nous avons dit plus haut que quand même le sélénium ne serait pas volatil, il serait transporté de l'extrémité chaude à l'extrémité froide d'un tube partiellement chauffé, par un phénomène de volatilisation apparente. En réalité, le sélénium est volatil et les phénomènes de volatilisation apparente sont masqués par des phénomènes dus à la volatilité réelle de ce corps.

Si dans un tube scellé, dans lequel on a fait le vide, on chauffe du sélénium, ce corps se volatilise et vient se condenser aux points du tube dont la température est voisine du point de fusion du sélénium; ou bien, si aucun point du tube n'est à une température inférieure au point de fusion du sélénium, c'est aux endroits où la température est la plus basse que le sélénium se déposera sous forme de gouttelettes.

Quand l'une des extrémités du tube partiellement chauffé est à une température notablement inférieure à la température de fusion du sélénium, le dépôt de sélénium présente l'aspect qu'indique la figure 18, et cela que le tube soit vide de gaz ou bien renferme initialement de l'hydrogène ou un gaz inerte comme l'azote.

FIG. 18.

Le dépôt se divise nettement en trois zones. Dans la zone *1*, où la température est plus élevée, on aperçoit des gouttes de

Digitized by Google

sélénium liquide; ces gouttes sont d'autant plus grosses qu'on les observe plus près de l'extrémité chaude du tube. En refroidissant le tube, ces gouttes se solidifient, emprisonnant des bulles gazeuses quelquefois très nettement visibles; ces bulles sont formées de gaz hydrogène sélénié.

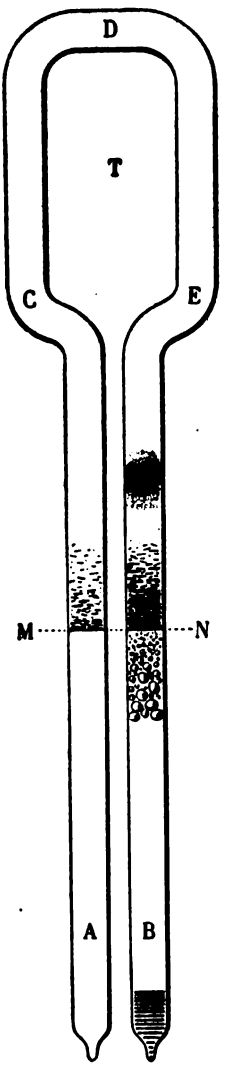


Fig. 19.

La zone *2* contient des cristaux de sélénium; ce sont de longues aiguilles qui se fixent perpendiculairement à la paroi du tube; ces aiguilles sont d'autant plus nombreuses qu'on les observe plus près de l'extrémité chaude du tube. La région *1* est séparée de la région *2* par un plan très net constitué par des aiguilles très longues et très serrées de sélénium.

On observe ensuite une zone *3* caractérisée par un dépôt de sélénium très brillant qui fait miroir. Ce dépôt se fendille à la longue et se détache du tube en se contournant sur lui-même. Il est constitué par un dépôt de sélénium noir, quelquefois très nettement séparé d'un autre dépôt rouge.

Ces deux derniers dépôts doivent provenir du refroidissement brusque du sélénium en vapeur. Si le sélénium se trouve refroidi brusquement à une température supérieure à 97°, le dépôt est noir; si la température est inférieure à 97°, le dépôt est rouge.

Pour mettre en évidence le phénomène de volatilisation apparente, on peut opérer de la manière suivante :

Dans un tube à deux branches A et B (*fig.* 19) réunies par

Digitized by Google

une boucle CDE, on introduit du sélénium et de l'hydrogène. Le sélénium placé dans l'une des branches B occupe l'extrémité de celle-ci; on évite d'introduire la moindre trace de sélénium en A.

La partie inférieure de l'appareil est placée dans un fourneau maintenu à une température voisine de 500°; l'autre partie, située au-dessus de MN, est en dehors; de sorte que tous les points de la boucle CDE sont à une température qui ne dépasse pas 50° et qui est, dans tous les cas, bien inférieure à la température de fusion du sélénium.

Au bout d'un certain temps, on peut observer dans la branche B un dépôt qui présente à peu près l'aspect décrit plus haut. Dans l'autre branche, on observe également un dépôt de sélénium qui est réduit à la zone *2*.

La production de ce dépôt est une conséquence du phénomène de volatilisation apparente; il est, en effet, impossible d'admettre un transport direct de vapeur de sélénium de la branche B à la branche A; cette vapeur se condenserait plus facilement dans la partie de l'appareil qui est hors du fourneau que dans la branche A, au voisinage de MN.

Digitized by Google

CONCLUSIONS

I. — *Absorption de l'acide sélénhydrique par le sélénium.*

Quand on chauffe en vase clos du sélénium et du l'hydrogène, ces deux corps se combinent partiellement pour donner de l'acide sélénhydrique.

Si l'on observe le sélénium pendant la durée du refroidissement, on voit que ce corps roche. Ce phénomène de rochage, signalé pour la première fois par M. Ditte, est dû à ce que le sélénium liquide absorbe à la température de l'expérience une partie du gaz qui l'entoure. Il résulte des expériences que nous avons faites au début de notre travail que *le gaz absorbé par le sélénium liquide est beaucoup plus riche en hydrogène sélénié que le mélange gazeux qui se trouve dans le tube scellé à la température de l'expérience.*

Il est probable que le gaz absorbé est de l'acide sélénhydrique pur, par analogie avec ce qui se passe pour le soufre.

Nous avons pu récemment montrer, en effet, que, dans les mêmes conditions, le soufre roche et que le gaz qui se dégage du soufre pendant la solidification est de l'hydrogène sulfuré pur.

Digitized by Google

Le dégagement d'hydrogène sélénié qui accompagne le rochage du sélénium est une cause d'erreur, si l'on emploie la méthode du refroidissement brusque; une partie de l'acide sélénhydrique absorbé se dégage et vient augmenter celle qui se trouvait dans le mélange gazeux à la température de l'expérience. La composition du mélange est ainsi troublée. On peut rendre cette cause d'erreur insignifiante en employant une masse de sélénium assez faible, mais suffisante toutefois pour que le système renferme à toutes les températures où on le porte un excès de sélénium liquide.

En opérant dans ces conditions, nous avons pu soumettre à des vérifications précises et complètes la théorie de la formation et de la dissociation de l'acide sélénhydrique.

II. — *Distinction des phénomènes produits au-dessus et au-dessous de 320°.*

La combinaison directe de l'hydrogène et du sélénium est un phénomène limité. Si l'on chauffe les deux corps en tube scellé, la proportion d'hydrogène sélénié va d'abord en croissant avec le temps, puis demeure invariable.

Si nous maintenons à une température fixe un tube renfermant du sélénium et un mélange d'hydrogène et d'acide sélénhydrique où la proportion de ce dernier gaz dépasse 40 0/0, une partie se décompose, et, au bout d'un certain temps, la composition du mélange gazeux ne varie plus.

La décomposition de l'hydrogène sélénié est donc aussi un phénomène limité.

Il résulte encore de l'étude expérimentale qu'*au-dessous de 320° les deux limites auxquelles on arrive, soit par combinaison directe des deux corps, soit par décomposition de l'hydrogène sélénié, sont distinctes; aux températures supérieures à 320°, elles sont identiques.*

Digitized by Google

III. — *Phénomènes observés aux températures supérieures à 320°. — Minimum de dissociation.*

La quantité d'acide sélénhydrique formé va d'abord en croissant assez rapidement avec la température; entre 550° et 600°, cette proportion demeure à peu près invariable; elle diminue quand la température dépasse 600°. Les résultats des expériences peuvent être représentés par une portion de courbe BCD (*fig.* 13, p. 192) que l'on construit en portant en abscisses les valeurs de la température et en ordonnées les valeurs correspondantes du rapport ρ de la pression partielle de l'hydrogène sélénié à la pression totale du mélange gazeux. Cette portion de courbe, très régulière, présente en un point, dont l'abscisse est voisine de celle qui correspond à 570°, une tangente parallèle à l'axe OT.

L'ordonnée de la courbe présente donc une valeur maximum, autrement dit : *l'acide sélénhydrique présente un minimum de dissociation.*

M. Ditte, le premier, a annoncé ce résultat très important, bien que la cause d'erreur sur laquelle nous avons insisté plus haut l'ait empêché de déterminer exactement les éléments de ce point remarquable.

Remarque. — La portion de courbe BCD représente tout aussi bien les résultats de l'étude de la décomposition de l'hydrogène sélénié, dans les mêmes limites de température.

Les résultats des expériences sont d'accord avec la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température, mais l'existence de minimum de dissociation montre que pour que cette loi soit vérifiée aux températures supérieures à 570° il faut admettre que dans ces conditions la réaction qui donne naissance à l'acide sélénhydrique sous volume constant devient exothermique.

L'acide sélénhydrique offre donc l'exemple remarquable

Digitized by Google

d'un corps dont la chaleur de formation, négative aux températures basses, croît avec la température, s'annule vers 570°, puis continue à croître en devenant positive.

La loi du déplacement de l'équilibre dont ce résultat est une conséquence se déduit des principes de la thermodynamique sans faire d'hypothèses particulières sur la nature des corps dont il s'agit.

IV. — *Comparaison des résultats avec la théorie de la dissociation des gaz parfaits.*

Si l'on fait au contraire certaines hypothèses particulières, on peut déduire de la thermodynamique certaines relations pouvant être soumises à une vérification quantitative.

La première relation, celle qui donne la composition du mélange gazeux à chaque température, est la suivante :

$$(1) \qquad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{T} + n \log T + p.$$

p_1 est la pression partielle de l'hydrogène, p_2 la pression partielle de l'acide sélénhydrique, T la température absolue correspondant à la température de l'expérience ; m, n et p sont trois constantes ; enfin le symbole log signifie logarithme népérien.

Trois expériences faites à 350°, 440° et 510° nous ont permis de déterminer les valeurs des constantes m, n et p ; nous avons trouvé :

$$m = 13170,3,$$
$$n = \quad 15,53,$$
$$p = -119,88.$$

Ces valeurs, reportées dans l'équation (1), permettent de construire une courbe

$$(2) \qquad \frac{p_2}{p_1 + p_2} = f(T)$$

Digitized by Google

qui coïncide très exactement avec la branche BCD déduite de l'étude expérimentale.

Les valeurs des constantes permettent de calculer la température qui correspond au maximum du rapport (2) ou au minimum de dissociation. Cette température a pour valeur, dans l'échelle absolue,

$$\Theta = \frac{m}{n} = 273 + t$$

et, avec l'échelle centigrade,

$$t = 575^{\circ}.$$

Au-dessus de 600°, les points de la courbe BCD se trouvent un peu au-dessus des points de la courbe théorique (2).

Cela tient, comme nous l'avons fait remarquer, à ce que le refroidissement des tubes ne peut être instantané; il a toujours une certaine durée, très courte, il est vrai, mais pendant laquelle la composition du mélange gazeux peut varier d'une manière sensible.

Cette cause perturbatrice a pour effet d'accroître légèrement la proportion d'hydrogène sélénié aux températures supérieures à 570°: elle diminue au contraire cette proportion aux températures inférieures. *La vérification de ces conclusions constitue une des meilleures preuves de l'existence du minimum de dissociation.*

Pour déterminer les constantes m, n et p, nous avons considéré la relation (1) comme une formule empirique et nous avons écrit qu'elle est vérifiée pour trois valeurs particulières de la température. Les nombres trouvés peuvent être très différents de ceux que l'on calculerait au moyen des formules (9) (p. 205) si l'on connaissait toutes les quantités qui entrent dans l'expression de chacune des constantes. En supposant même que la méthode que nous avons employée nous conduise aux véritables valeurs de m et n, la formule (12) (p. 206) qui donne la chaleur de formation du composé à chaque température ne pourra être soumise, d'une manière précise, au contrôle de

Digitized by Google

l'expérience. On possède une détermination de la chaleur de formation due à M. Fabre, mais elle se rapporte au sélénium solide et à la température de 15°. Au moyen de la relation (12), on ne peut trouver la chaleur de formation à 15° qu'aux dépens d'un sélénium fictif qui serait liquide à cette température et dont la chaleur spécifique serait indépendante de la température.

M. Fabre (1) a trouvé :

(3) $$81\,L = -18000 \text{ (petites cal.-gr.)}.$$

Le calcu au moyen de la formule (12) et des valeurs des constantes m et n nous a donné, pour chaleur de formation à 15° :

(3) $$81\,L = -17300 \text{ (petites cal.-gr.)}.$$

L'accord entre ces deux nombres est remarquable.

Le fait que l'on peut représenter les résultats d'une étude de dissociation par une formule à trois termes du type (11) ne constitue pas une vérification entièrement convaincante des principes de la thermodynamique, puisque l'on considère cette formule comme une formule empirique sans tenir compte des relations qui permettraient de calculer les constantes M et N.

Mais la vérification des formules déduites de la thermodynamique est ici complétée par l'accord qui existe entre les nombres (3) et (4).

V. — *Influence de la pression.*

Un procédé particulier au cas de dissociation étudié nous a permis d'introduire, dans des tubes scellés, du gaz hydrogène sous une pression allant jusqu'à 6 atmosphères ; nous avons pu ainsi étudier dans de larges limites l'influence de la pression sur la formation directe de l'hydrogène sélénié aux températures supérieures à 520°.

(1) Fabre, *Annales de chimie et de physique*, 6me série, t. X, p. 482.

Digitized by Google

Nous avons pu vérifier complètement les conséquences du principe du déplacement de l'équilibre par la pression.

L'augmentation de pression accroît très légèrement la quantité d'acide sélénhydrique produit à une certaine température; c'est à la température la moins élevée que cette influence se fait sentir davantage.

La légère influence qu'exerce la pression sur la formation directe de l'hydrogène sélénié s'explique au moyen de la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de pression, si l'on tient compte de ce fait que l'hydrogène sélénié est plus compressible que ne l'indique la loi de Mariotte.

VI. — *Phénomènes observés aux températures inférieures à 320°.*

Aux températures inférieures à 320°, la combinaison directe de l'hydrogène et du sélénium est un phénomène limité comme la décomposition de l'acide sélénhydrique.

Pour une même valeur de la température, la composition limite du mélange gazeux est différente selon que l'on part des éléments ou d'un mélange riche en acide sélénhydrique.

Les deux compositions limites diffèrent d'autant plus que la température est plus basse. Au fur et à mesure que la température s'élève, elles tendent à devenir identiques, elles se confondent du reste aux températures supérieures à 325°.

Pour une valeur déterminée de la température inférieure à 320° il existe une infinité d'états d'équilibre du système compris entre les deux états limites dont nous venons de parler.

Ces états de *faux équilibres* ont une grande analogie avec les équilibres mécaniques dus au frottement.

Les résultats des expériences relatives à la combinaison directe du sélénium et de l'hydrogène et à la décomposition de l'acide sélénhydrique sous l'influence de la chaleur peuvent être représentés par trois portions de courbes AB, *ac*B et BCD qui peuvent être aussi considérées comme deux courbes

Digitized by Google

seulement, *ac*BCD et ABCD qui, très éloignées l'une de l'autre aux températures basses, se rapprochent insensiblement et se confondent pratiquement quand la température dépasse 320°.

Ces courbes partagent le plan en trois régions; un point de l'une de ces régions représente un état déterminé d'un système qui contiendrait, à la température représentée par l'abscisse de ce point, une proportion d'hydrogène sélénié donnée par l'ordonnée correspondante.

A un point de la région située au-dessus de la courbe *ac*BCD correspond un état du système qui n'est pas un état d'équilibre; dans un tel système la proportion d'hydrogène sélénié ne peut que décroître.

Cette région est dite *région de dissociation.*

Un point de la région située au-dessous de la courbe ABCD ne figure pas non plus un état d'équilibre. Dans un système figuré par un point de cette région, la proportion d'hydrogène sélénié ne peut qu'augmenter.

Cette région est la *région de combinaison.*

Enfin un point de la partie du plan comprise entre les portions de courbes *ac*B et AB figure toujours un état d'équilibre du système; la région en question est dite *région des faux équilibres.*

VII. — *Tubes inégalement chauffés.*

La considération de ces trois régions permet de résoudre le problème suivant :

Quelle est la composition du mélange gazeux d'un tube dont la température, au lieu d'être la même en tous les points, varie graduellement d'une extrémité à l'autre.

Trois cas sont à distinguer :

1° *Les températures extrêmes du tube partiellement chauffé sont toutes deux supérieures à 350°.*

Dans ce cas, la composition du mélange gazeux doit être la

Digitized by Google

même que si le tube avait été maintenu en tous ses points à la température la plus basse.

2° *Les températures extrêmes du tube sont toutes deux inférieures à 310°.*

La composition du mélange gazeux doit être la même que si le tube avait été entièrement porté à la température du point le plus chaud.

3° *L'une des températures est supérieure à 310°, l'autre est voisine de la température ordinaire.*

La composition finale du mélange gazeux est, dans ce cas, indépendante des températures extrêmes; elle tend vers une valeur parfaitement déterminée représentée par l'ordonnée minimum de la portion de courbe *a c* B. Le sélénium doit être finalement transporté par volatilisation apparente aux points du tube dont la température est voisine de celle qui correspond à cette ordonnée minimum.

L'expérience vérifie complètement les propositions que nous venons d'énoncer.

Le phénomène de volatilisation apparente du sélénium se trouve masqué par des phénomènes dus à la volatilité de ce corps; nous avons montré comment on peut séparer les deux genres de phénomènes.

VIII. — *Conclusion générale.*

En résumé, nous avons essayé de faire l'étude complète d'un cas particulier de dissociation et de montrer combien est importante, dans une pareille monographie guidée par les principes de la thermodynamique, la distinction entre les faux équilibres et les équilibres véritables.

Il ressort, en effet, de nos recherches qu'on ne doit pas, en général, regarder une réaction comme limitée par la réaction inverse; une réaction et la réaction inverse s'arrêtent à des limites différentes et, entre ces deux limites, se trouve comprise

Digitized by Google

une zone plus ou moins large d'équilibres indifférents ou de faux équilibres; cette loi, nettement reconnaissable aux basses températures, devient au contraire méconnaissable aux températures élevées; la zone des faux équilibres devient trop étroite pour que l'expérience puisse en reconnaître l'existence, et chacune des deux réactions inverses l'une de l'autre semble limitée par l'autre.

Si l'étude de la formation et de la dissociation de l'acide sélénhydrique nous fournit un exemple particulièrement propre à illustrer ces idées générales, d'autres recherches, les unes déjà publiées (1), les autres en cours d'exécution (2), nous permettent d'affirmer que cet exemple est loin d'être unique.

---

(1) H. Pélabon, *Sur la combinaison directe du soufre et de l'hydrogène* (*Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 686, 1897).

(2) P. Duhem, *Traité élémentaire de Mécanique chimique*, t. II, p. 368.

Digitized by Google

Digitized by Google

SUR

L'ABSORPTION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ

PAR LE SOUFRE LIQUIDE

ET LA

Combinaison directe du Soufre et de l'Hydrogène

PAR M. H. PÉLABON

MAÎTRE DE CONFÉRENCES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

PREMIÈRE PARTIE

Absorption de l'hydrogène sulfuré par le soufre liquide

Le soufre chauffé en tube scellé, à une température voisine de 440°, avec de l'hydrogène pur, donne de l'acide sulfhydrique; ce fait a été signalé par M. P. Hautefeuille (1).

Si l'on maintient à 440° pendant plusieurs heures un tube fortement chargé de soufre, puisqu'on le laisse revenir à la température ordinaire, on observe à un certain moment que le soufre devient le siège d'un dégagement tumultueux de bulles gazeuses; le liquide semble entrer en ébullition. Les bulles n'apparaissent que lorsque le soufre commence à se solidifier; elles prennent naissance à la surface du contact du soufre solide et du soufre liquide; elles s'élèvent dans la partie liquide pour venir crever à la surface libre de celle-ci.

Quand la solidification est presque complète, si l'on exa-

(1) Hautefeuille, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 610.

Digitized by Google

mine la surface libre du soufre, on voit la couche solide qui la forme se soulever, se briser pour livrer passage aux dernières bulles gazeuses provenant de la partie centrale de la masse de soufre, partie qui se solidifie en dernier lieu. Du soufre liquide se trouve parfois projeté au dehors et l'on observe ainsi un véritable *phénomène de rochage*.

Les phénomènes que nous venons de décrire ne s'observent plus si l'on remplace dans le tube scellé l'hydrogène par de l'azote; ils se produisent, au contraire, très bien avec l'hydrogène sulfuré pur.

Si l'on tient compte de cette observation, et si l'on remarque, en outre, qu'à la température des expériences (440°), la combinaison de l'hydrogène et du soufre peut être considérée comme totale, il est permis de supposer que le gaz qui se dégage pendant la solidification du soufre, dans l'expérience décrite plus haut, est de l'hydrogène sulfuré.

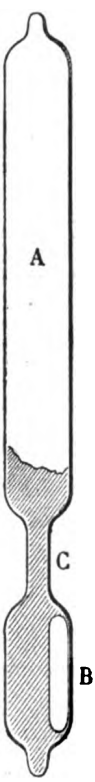


FIG. 1.

Nous avons pu montrer directement qu'il en est bien ainsi.

Pour cela, nous avons employé *(fig. 1)* des tubes scellés séparés en deux parties, A et B, par un étranglement capillaire C; l'une de ces ampoules B pouvait être, à la fin de l'expérience, complètement remplie de soufre liquide. En inclinant le tube convenablement au moment de la solification du soufre, on pouvait faire en sorte que la plus grande partie du gaz dégagé se trouve dans l'ampoule B. Ce gaz se trouvait ainsi séparé complètement de l'atmosphère gazeuse du tube A. Après avoir séparé d'un trait de lime la partie B, on la brisait sous le mercure, de manière à recueillir le gaz qu'elle renfermait dans une éprouvette graduée remplie de mercure.

Le gaz que nous avons recueilli par ce procédé s'est trouvé être, dans toutes les expériences, de l'hydrogène sulfuré pur, complètement absorbable par la potasse.

Digitized by Google

Pour donner une idée du volume d'acide sulfhydrique qu'une masse déterminée de soufre peut laisser dégager dans les circonstances indiquées, il suffit de citer les résultats de quelques expériences.

Dans une expérience, la masse de soufre contenue dans l'ampoule était à peu près égale à $4^{gr},6$; le volume de gaz dégagé s'est trouvé égal à $1^{cc},4$ (ramené à 0° et 760^{mm}). Le tube avait été maintenu entièrement, pendant dix heures, à 440°; il renfermait, avant d'être chauffé, de l'hydrogène pur et du soufre.

Il reste, dans ces conditions, un peu d'hydrogène sulfuré emprisonné dans le soufre solidifié; en pulvérisant ce corps sous l'eau, on obtient une solution dans laquelle il est facile de doser l'hydrogène sulfuré au moyen d'une solution titrée d'iode.

On a trouvé, de cette manière, que le soufre avait cédé à l'eau, dans l'expérience précédente, $0^{cc},66$ de gaz sulfhydrique, ce qui fait, pour le volume gazeux total absorbé par $4^{gr},6$ de soufre, à la température de 440° et au bout de dix heures de chauffe : $2^{cc},06$.

Soit à peu près $0^{cc},45$ pour 1 gramme de soufre.

Dans une autre expérience on a recueilli dans les mêmes conditions $0^{cc},95$ de gaz sulfhydrique pour $4^{gr},3$ de soufre. Le dosage de la solution aqueuse a donné comme résultat $1^{cc},24$.

Soit à peu près $0^{cc},51$ pour 1 gramme de soufre.

Remarque. — Notons qu'à la température de 440°, tout se passe comme si l'on avait rempli le tube initialement d'acide sulfhydrique presque pur; l'hydrogène se combine, en effet, dans ces conditions, au soufre en un temps extrêmement court, et la combinaison est presque totale, comme nous le verrons dans la seconde partie de ce travail.

On peut donc énoncer le résultat suivant : *le soufre liquide, maintenu à 440° en présence d'acide sulfhydrique, absorbe une notable quantité de ce gaz qu'il laisse dégager en se solidifiant.*

Digitized by Google

L'absorption de l'hydrogène sulfuré par le soufre liquide peut se produire à des températures bien inférieures à 440°.

A 170°, on observe, après dix jours de chauffe, un dégagement gazeux très faible, mais cependant appréciable, au moment de la solidification.

A 200°, en opérant comme nous l'avons indiqué plus haut, nous avons trouvé qu'après cinq jours de chauffe une masse de soufre égale à 4^{gr},6 a absorbé 0^{cc},32 de gaz sulfhydrique : soit environ 0^{cc},07 pour un gramme de soufre. A la même température, mais après dix jours de chauffe, le volume gazeux absorbé par un gramme de soufre était 0^{cc},067, nombre peu différent de 0^{cc},07.

A 250°, on a pu faire absorber, au bout de trois jours de chauffe environ, 0^{cc},22 de gaz sulfhydurique par un gramme de soufre.

Enfin, à 310°, le volume de gaz retenu par un gramme de soufre était environ 0^{cc},35.

Il résulte de ces expériences que le soufre liquide absorbe d'autant plus de gaz hydrogène sulfuré que la température est plus élevée.

Nous verrons que les expériences relatives à l'influence qu'exerce la masse de soufre sur la formation directe de l'acide sulfhydrique viennent confirmer le fait que nous venons de signaler (1).

Le phénomène de l'absorption de l'acide sulfhydrique par le soufre liquide diffère, d'après ce qui précède, du phénomène de la dissolution d'un gaz dans un liquide. Dans tous les exemples observés jusqu'ici, un gaz se dissout d'autant moins dans un liquide que la température est plus élevée ; il faut faire remarquer, toutefois, qu'il n'y a aucune raison théorique qui oblige à ce qu'il en soit ainsi.

Les expériences suivantes semblent montrer que, dans le cas du soufre et de l'acide sulfhydrique, on n'a pas

(1) Voir deuxième partie.

Digitized by Google

affaire à une véritable dissolution d'un gaz dans un liquide.

1° *Une telle dissolution devrait se sursaturer par refroidissement et l'on devrait pouvoir faire cesser cette sursaturation par l'introduction d'une bulle gazeuse dans la masse de soufre liquide.* On n'observe rien de semblable.

Pour maintenir une bulle gazeuse dans la masse liquide nous avons fait l'expérience avec un tube scellé présentant une extrémité effilée *a* (*fig.* 2). Ce tube contenant du soufre et de l'hydrogène a été maintenu pendant trois jours à 440°, il était placé verticalement dans le fourneau, l'extrémité *a* en haut (position 1). Retiré rapidement du fourneau, on l'a retourné bout pour bout (position 2), de manière à emprisonner une bulle gazeuse *b* dans la partie effilée. Pendant toute la durée du refroidissement, aucune bulle gazeuse n'a pris naissance au voisinage de *b*. Dans une expérience, la solidification du soufre ayant commencé en un point *c* de la paroi, c'est de ce point que sont parties les premières bulles gazeuses; le dégagement gazeux a duré alors tout le temps de la solidification.

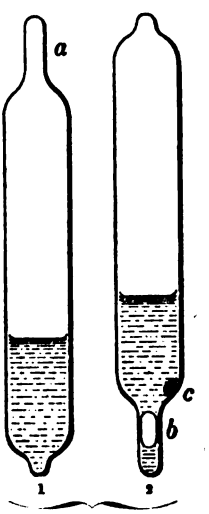


FIG. 2.

2° *Si l'on fait le vide au-dessus du soufre qui a absorbé de l'acide sulfhydrique, on n'observe aucun dégagement gazeux avant le moment de la solidification du soufre.*

Après avoir maintenu pendant vingt-quatre heures une grande masse de soufre dans un matras scellé rempli d'acide sulfhydrique, à la température d'ébullition du soufre, nous avons relié (*fig.* 3), au moyen d'un tube de caoutchouc, l'extrémité *a* à une trompe à vide. Maintenant le vide au-dessus du soufre pendant toute la durée du refroidissement, nous avons pu observer que l'acide sulfhydrique ne quitte le soufre qu'au moment de la solidification de ce corps.

3° *Enfin, le soufre liquide, maintenu à l'ébullition dans*

Digitized by Google

une atmosphère d'acide sulfhydrique à la pression atmosphérique, absorbe encore de grandes quantités de ce gaz. Nous avons pu de cette façon, en une demi-heure, faire absorber à 8 grammes de soufre $2^{cc},56$ de gaz, soit $0^{cc},32$ pour 1 gramme de soufre.

FIG. 3.

Notons encore ce fait que *l'acide sulfhydrique est absorbé d'autant plus rapidement par le soufre liquide que la température est plus élevée.* Les nombres précédemment cités mettent cette loi en évidence.

Tous les résultats précédents pourraient s'expliquer en admettant la formation d'un persulfure d'hydrogène qui serait formé avec absorption de chaleur à partir du soufre liquide et de l'acide sulfhydrique, et qui, de plus, serait stable en présence d'un excès de soufre liquide. Au moment de la solidification du soufre, ce corps serait mis en liberté, à une température à laquelle il se décomposerait. Ce résultat n'est pas en désaccord avec ce que nous savons sur le persulfure d'hydrogène connu des chimistes.

Digitized by Google

SECONDE PARTIE

Combinaison directe du soufre et de l'hydrogène.

Au cours de nos recherches sur l'absorption de l'hydrogène sulfuré par le soufre liquide, nous avons pu constater que l'union de l'hydrogène et du soufre peut se produire à des températures notablement inférieures à 440°.

Ayant maintenu pendant 136 heures, à une température voisine de 255°, un tube renfermant 1 gramme de soufre et de l'hydrogène pur, nous avons constaté, pendant la solidification du soufre, le départ de quelques bulles gazeuses. Ayant ensuite analysé le mélange gazeux contenu dans le tube, nous avons trouvé qu'il renfermait de l'hydrogène sulfuré dans la proportion de 63,8 0/0.

Ce résultat nous a donné l'idée d'étudier l'influence qu'exerce la température sur la combinaison de l'hydrogène et du soufre, en employant des masses de soufre suffisamment faibles pour pouvoir négliger la quantité d'hydrogène sulfuré que le soufre peut laisser dégager en se solidifiant. La masse de soufre employée était toutefois suffisante pour qu'à la température de l'expérience il y ait un excès de soufre liquide dans le tube.

Cette étude comprend trois parties : nous nous attachons en premier lieu à démontrer qu'aux températures inférieures à 350°, la combinaison du soufre et de l'hydrogène est limitée; pour cela, nous étudions, à une température déterminée, l'influence du temps de chauffe. La seconde partie est

Digitized by Google

consacrée à l'étude de l'influence de la température sur la limite de combinaison. Enfin, nous terminons par l'étude de l'influence qu'exerce la masse de soufre.

I. — INFLUENCE DU TEMPS DE CHAUFFE. — *Aux températures comprises entre 210° et 350°, la combinaison du soufre et de l'hydrogène est limitée, mais non pas par la réaction inverse, car l'hydrogène sulfuré en présence du soufre en excès n'est pas décomposé à ces températures.*

Plusieurs tubes renfermant $0^{gr},02$ de soufre pur et de l'hydrogène pur ont été placés dans un fourneau dont la température a oscillé entre 280° et 285°.

Au bout de 6 heures de chauffe, on a analysé le gaz de deux de ces tubes après les avoir refroidis brusquement; on a trouvé, en désignant par V le volume du gaz contenu dans le tube, à 0° et 760^{mm}, par v le volume après absorption de l'hydrogène sulfuré par la potasse, et par ρ le rapport de la pression partielle de l'hydrogène sulfuré dans le mélange à la pression totale de celui-ci (en centièmes)

$V = 8^{cc},766$	$v = 8^{cc},547$	$\rho = 2,5$,
$V = 10\ ,2$	$v = 9\ ,95$	$\rho = 2,48$.

Après 38 heures, on a analysé le gaz d'un autre tube qui a donné

$V = 8^{cc},76$	$v = 7^{cc},9$	$\rho = 9,8$.

Après 162 heures de chauffe :

$V = 7^{cc},135$	$v = 4^{cc},75$	$\rho = 33,56$.

Après 300 heures :

$V = 9^{cc},25$	$v = 6^{cc},15$	$\rho = 33,54$.

On peut construire une courbe *(fig. 4)* en portant en abscisses les temps de chauffe, en ordonnées les valeurs de ρ correspondantes; on voit qu'après 160 heures de chauffe à 280°

Digitized by Google

la proportion d'hydrogène sulfuré ne croît plus avec le temps. A 310°, c'est au bout de 40 heures que la limite est atteinte.

En répétant les mêmes expériences pour un grand nombre de valeurs de la température, on voit que plus la température est basse, plus il faut de temps pour obtenir la limite de combinaison.

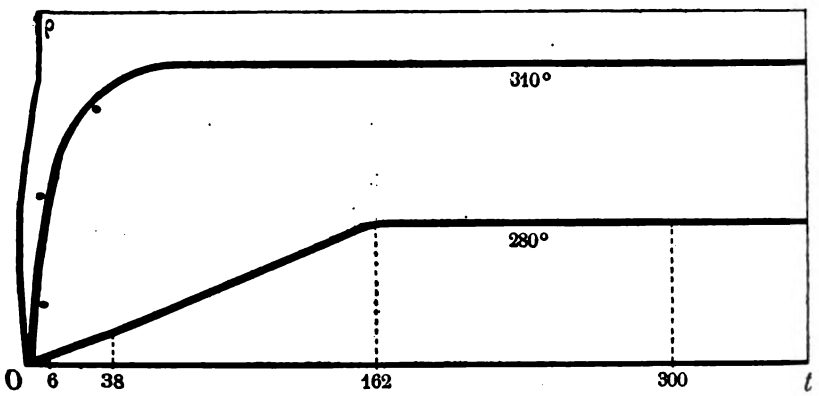


FIG. 4.

Aux températures supérieures à 350°, la limite est atteinte en un temps extrêmement court (à peine une minute).

II. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — Les expériences précédentes montrent très nettement que la combinaison du soufre et de l'hydrogène est un phénomène limité.

Pour étudier comment varie cette limite avec la température, nous avons employé des tubes scellés ayant à peu près même capacité (10^{cc}); ces tubes, remplis d'hydrogène pur sous une pression voisine de la pression atmosphérique renfermaient, en outre, $0^{gr},02$ de soufre pur.

Voici les résultats de quelques expériences; dans le tableau suivant, θ désigne le temps de chauffe en heures, V, v et ρ ont les significations indiquées plus haut.

Les nombres du tableau suivant permettent de construire

Digitized by Google

une branche de courbe OC (*fig.* 5) qui donne la valeur du rapport ρ pour chaque valeur de la température.

L'ordonnée de cette courbe croit très rapidement quand la température s'élève depuis 250° jusque 320°; à partir de cette température, elle croît très lentement, puis conserve une valeur presque constante ($\rho = 97$ à peu près) quand on dépasse 350°.

TEMPÉRATURES	V	v	ρ	θ
220°	$7^{cc},15$	7^{cc}	2,10	240^h
	8 ,85	8 ,65	2,3	240^h
	10 ,3	10 ,09	2,04	270^h
235°	$10^{cc},7$	$10^{cc},15$	5,2	200^h
	8 ,65	8 ,18	5,41	197^h
255°	$7^{cc},05$	$6^{cc},2$	12,05	237^h
	9 ,08	8 ,53	13,00	200^h
	10 ,1	8 ,83	12,6	200^h
280-285°	$7^{cc},135$	$4^{cc},75$	33,56	162^h
	9 ,25	6 ,15	33,54	300^h
310°	$7^{cc},45$	$2^{cc},3$	69,12	168^h
	8 ,63	2 ,7	69,01	70^h
	10 ,37	3 ,24	68,8	100^h
350°	$9^{cc},3$	$0^{cc},3$	96	24^h
	10 ,62	0 ,3	97,2	9^h
440°	A la température de 440° on trouve pour ρ des nombres qui oscillent entre les valeurs 97 et 100.			

La courbe donnant inversement la quantité d'hydrogène sulfuré restant dans un tube préalablement rempli de gaz acide sulfurique pur se confond pratiquement, aux températures inférieures à 400°, avec une droite parallèle à l'axe OT puisque la quantité de gaz dissocié à ces températures est nulle, comme le montre l'expérience.

Digitized by Google

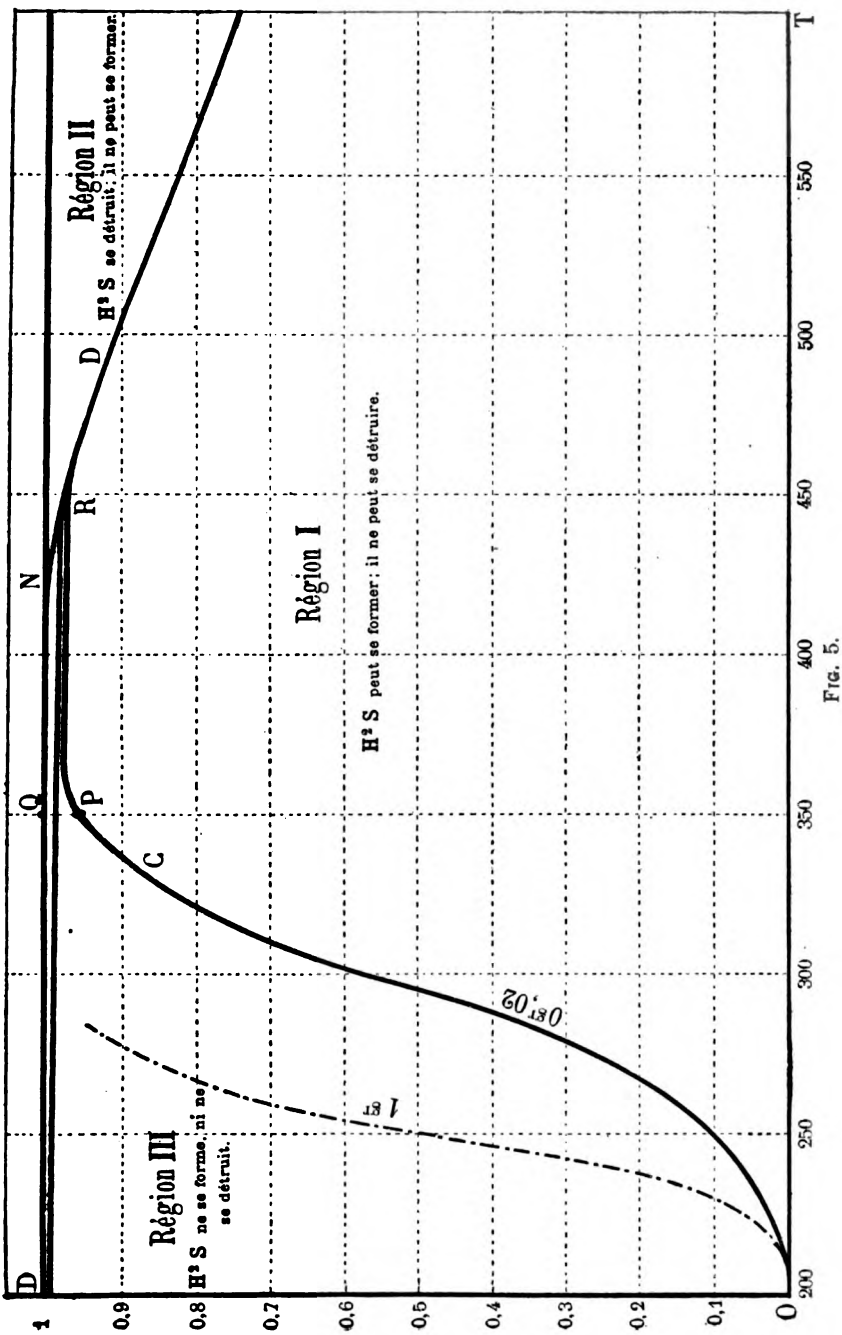


FIG. 5.

Digitized by Google

Il n'est pas possible de déterminer exactement pour quelle valeur particulière de la température la décomposition du gaz sulfhydrique devient sensible, mais on peut affirmer que cette température est comprise entre 350° et 440°.

A 350°, en effet, il est certain que la combinaison directe du soufre et de l'hydrogène n'est pas totale; d'autre part, la décomposition de l'acide sulfhydrique est absolument insensible à cette température. Les points P et Q des deux courbes sont parfaitement distincts.

A 440°, on peut, au contraire, affirmer que l'acide sulfhydrique est en partie décomposé par la chaleur.

A partir de 440°, la limite que l'on obtient, soit en partant du composé pur, soit en partant des composants, est la même, ou du moins la différence est de l'ordre des erreurs d'expériences.

Deux tubes renfermant chacun 0^{gr},02 de soufre ont été maintenus pendant 6 heures à 440°.

Le premier, qui était rempli d'hydrogène pur, a donné pour ρ le nombre 97,5; l'autre, qui ne contenait que de l'hydrogène sulfuré et du soufre, a donné pour ρ le nombre 98,2.

Remarque. — L'équilibre, à la température de 440° et aux températures supérieures, s'établit en un temps extrêmement court. Un tube contenant 0^{gr},02 de soufre et de l'hydrogène pur a donné, après avoir été maintenu exactement 5 minutes dans un bain à 440°, pour ρ le nombre 97,9.

Cette remarque est très importante; elle explique pourquoi, aux températures supérieures à 440°, on obtient pour ρ des nombres qui diffèrent très peu de 97. L'hydrogène sulfuré qui peut être détruit à ces températures se reforme pendant le refroidissement brusque du tube, refroidissement qui, nécessairement, n'est pas instantané. Cette circonstance fait que la méthode du refroidissement brusque ne permet pas de suivre la combinaison du soufre et de l'hydrogène et la décomposition de l'hydrogène sulfuré aux températures élevées.

Digitized by Google

Chaque point de la courbe OC (*fig.* 5) figure un état d'équilibre du système : soufre, hydrogène, acide sulfhydrique ; on n'arrive à un de ces états qu'en partant d'un système moins riche en hydrogène sulfuré. Les points de la portion de droite DQ représentent également des états d'équilibre, puisque aux températures correspondantes l'hydrogène sulfuré est indécomposable. Entre cette portion de droite et la courbe ABC se trouve une région dont chaque point figure un système en équilibre. Cette région a été appelée, par M. Duhem, *région des faux équilibres ;* elle est très large aux températures basses, puis se rétrécit de plus en plus à mesure que la température s'élève.

Entre les limites de température 350° et 440°, il est impossible de dessiner la région des faux équilibres ; aux températures supérieures à 440° on peut affirmer que, pratiquement, elle n'existe plus ; en effet, soit que l'on parte du composé ou du mélange des éléments, on arrive à la même limite. La courbe, lieu des points figuratifs de ces états limites, est appelée *courbe des équilibres véritables.*

La courbe des équilibres véritables ne peut être déterminée expérimentalement qu'aux températures supérieures à une certaine limite *t.* Il peut arriver que les résultats des expériences faites aux températures supérieures à *t* permettent de tracer la ligne des équilibres véritables même pour les températures inférieures à *t.* Il suffit pour cela que le système étudié renferme des gaz peu éloignés de l'état parfait et qu'il vérifie les autres conditions supposées par la théorie de la dissociation de M. J.-W. Gibbs. La ligne des équilibres véritables sera représentée par une équation de la forme :

$$\log p = \frac{M}{T} + N \log T + Z \qquad (1)$$

où *log* signifie *logarithme népérien* et où M, N et Z sont trois constantes.

Trois expériences permettent de déterminer les valeurs de

Digitized by Google

ces trois constantes. L'équation (1) ainsi déterminée permettra de prolonger la courbe des équilibres véritables au-dessous de la température t.

M. Duhem a montré, qu'en général les deux courbes qui limitent la région des faux équilibres doivent, quand la température est supérieure à une certaine limite t, venir se confondre avec la ligne des équilibres véritables (1).

Ce fait se vérifie nettement pour le système : sélénium, hydrogène, acide sélénhydrique. Pour ce système, nous avons pu déterminer très exactement les trois courbes dont il s'agit. Les trois courbes se raccordent en un point B comme l'indique la figure 6. L'acide sélénhydrique est formé à partir du

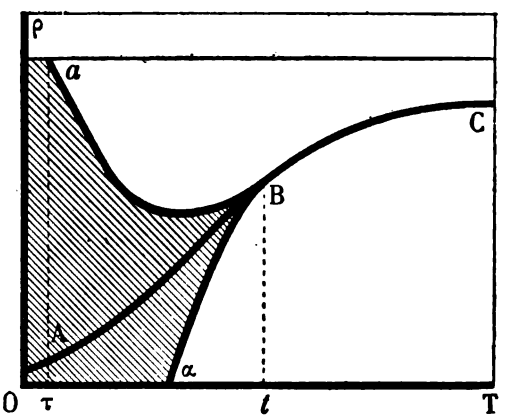


FIG. 6.

sélénium liquide et de l'hydrogène gazeux avec absorption de chaleur ; au contraire, l'hydrogène sulfuré est un composé exothermique. On devrait trouver, pour les lignes de faux équilibres et la ligne de véritables équilibres, une disposition analogue à celle que l'on obtiendrait en prenant les symétriques par rapport à OT des courbes a B, α B, ABC relatives à l'acide sélénhydrique ; en un mot, on devrait trouver la disposition indiquée par la figure 7. La disposition trouvée (*fig. 5*) *paraît* essentiellement différente.

Digitized by Google

En réalité, cette différence n'est pas essentielle.

D'après la théorie de M. Hortsmann et de M. Gibbs, dans un système renfermant des gaz voisins de l'état parfait, la ligne ABC part, pour $T = 0$, du point $\rho = 100$; et a pour tangente en ce point la ligne $\rho = 100$, *l'ordre du contact étant infini;* il résulte de là que, tant que la température est peu élevée, la ligne ABC diffère fort peu de $\rho = 100$; pour les valeurs de la température inférieures à une certaine limite τ, la différence entre 100 et l'ordonnée de la courbe ABC est inférieure aux erreurs d'expérience.

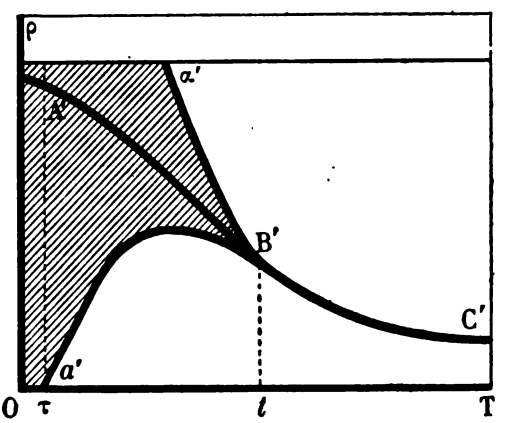


FIG. 7.

Si la température que nous avons désignée par t est notablement inférieure à τ, on a la disposition indiquée par la figure 7, obtenue en prenant la disposition symétrique de la figure 6 par rapport à OT.

Si au contraire t est notablement inférieure à τ, voici ce qui arrive :

Quand la température du système croît, la ligne KB, analogue à $\alpha' B'$, partant du point K pour lequel $\rho = 0$, monte de gauche à droite jusqu'au point pour lequel ρ est infiniment voisin de 100; la ligne AB, analogue à A'B' (*fig.* 8) ne peut pratiquement se distinguer de la ligne $\rho = 100$; la ligne $\alpha\beta$

Digitized by Google

est réduite à une portion que l'on ne peut construire par l'expérience. Aux températures inférieures à t il semble qu'il n'y ait que deux régions : une *région de combinaison* KBt, et une *région de faux équilibres* AαBK ; l'aire αBβ est expérimentalement nulle.

Quand la température est comprise entre t et τ, les courbes limitant la région des faux équilibres et la courbe des équilibres véritables sont pratiquement confondues entre elles et avec la ligne $\rho = 100$. L'aire B$\beta\gamma\delta$ est négligeable et il semble que toute la portion du plan comprise entre $T = t$ et $T = \tau$ appartienne à la *région de combinaison*.

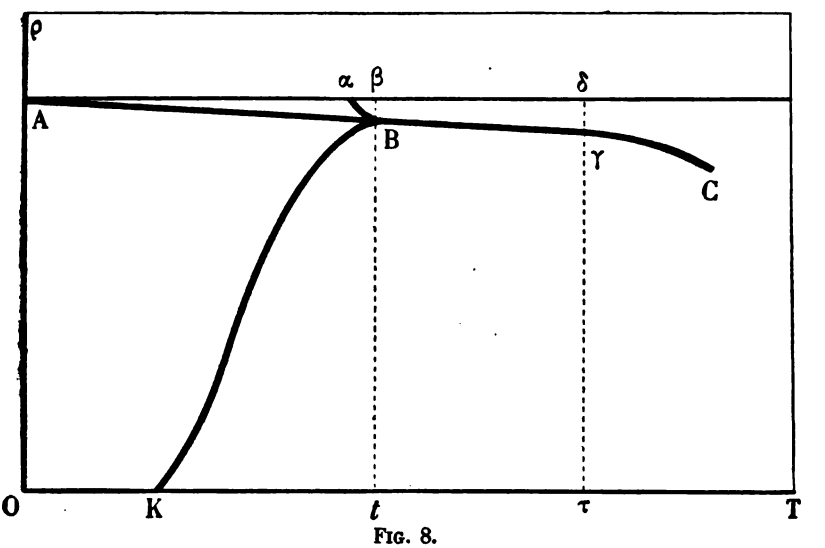


FIG. 8.

Aux températures supérieures à τ, les trois courbes AB, αB, αB sont pratiquement confondues en une courbe unique qui doit descendre de gauche à droite ; au-dessous de cette courbe, est la *région de combinaison*, au-dessus la *région de dissociation*. On ne connaît qu'une très faible portion de la courbe des équilibres véritables aux températures supérieures à τ ; au delà de 450°, il n'est plus possible de refroidir le mélange assez brusquement pour suivre la courbe γC.

Digitized by Google

Pour le cas que nous avons étudié, on peut dire que l'on a environ

$$t = 360° \text{ C},$$
$$\tau = 430° \text{ C}.$$

Le point K correspond à la température T = 215° C.

Remarque. — Il est facile de comprendre pourquoi, au-dessus d'une certaine température T = θ, on ne peut plus suivre la courbe des équilibres véritables, et de démontrer qu'aux températures supérieures à θ on trouvera pour ρ un nombre indépendant de la température de l'expérience.

Supposons qu'aux températures supérieures à 450° la courbe des équilibres véritables continue à se rapprocher de l'axe des températures, comme l'indique la figure 9. Cette hypothèse

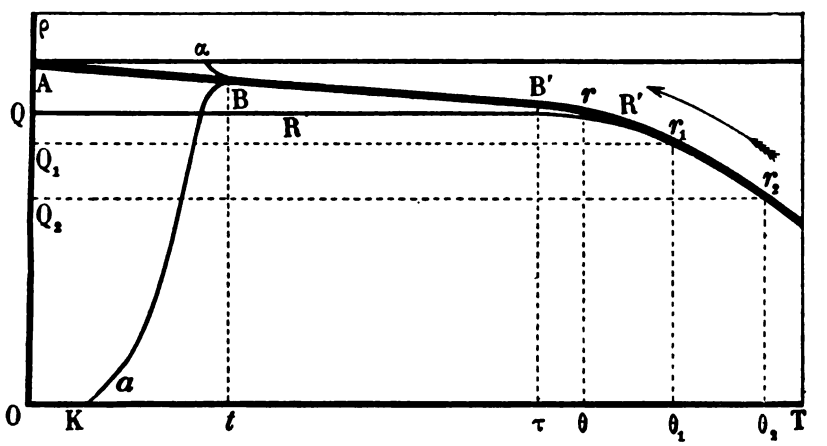


FIG. 9.

est imposée par la loi du déplacement de l'équilibre par la température, puisque l'hydrogène sulfuré est exothermique.

Si nous maintenons un tube à la température θ, l'équilibre sera établi quand il y aura dans le mélange gazeux une proportion d'acide sulfhydrique représentée par

$$\rho_1 = r_1\theta_1.$$

Digitized by Google

Refroidissons brusquement le tube; quoi que nous fassions, ce refroidissement ne sera jamais instantané. Comme aux températures élevées les changements d'équilibre dans l'appareil peuvent se produire en des temps extrêmement courts, il arrivera qu'au début du refroidissement l'équilibre sera à chaque instant établi et le point figuratif du système décrira la courbe R'rA dans le sens de la flèche, jusqu'en un point R' où, la température étant plus basse, les réactions ne sont plus aussi rapides; à partir de là, il suivra une courbe telle que R'RQ. Un refroidissement brusque ou, mieux, instantané eût fait parcourir au point figuratif la droite r_1Q_1. Au lieu de nous donner la composition du mélange gazeux à la température θ_1 de l'expérience, la méthode du refroidissement brusque donne pour ρ un nombre trop fort.

Elle nous donne $\rho = OQ$,

Tandis qu'en réalité $\rho = OQ_1$.

Si le tube a été porté à une température $\theta > \theta_1$, le point figuratif, pendant le refroidissement brusque, suivra d'abord la courbe r_1R', puis une courbe qui différera peu de R'RQ. On obtiendra donc pour ρ, au lieu de OQ_1, le nombre représenté par OQ.

En somme, *à partir d'une certaine limite de température, la méthode du refroidissement brusque donnera pour ρ un nombre indépendant de la température de l'expérience.*

La température correspondant au point R' est, pour le système : soufre, hydrogène, acide sulfhydrique, voisine de 450°.

III. — INFLUENCE DE LA MASSE DE SOUFRE. — Si, au lieu d'employer toujours une masse très faible de soufre, on met dans les tubes une masse notable de ce corps, l'hydrogène sulfuré mis en liberté au moment de la solidification vient s'ajouter à celui que le tube renferme au moment de l'expérience, et l'on obtient pour ρ un nombre d'autant plus grand que la masse de soufre est elle-même plus forte.

Digitized by Google

Voici les résultats de quelques expériences : P désigne le poids du soufre contenu dans les tubes, V, v et ρ ont les significations données plus haut (p. 264).

Température : 255°.

$P = 1^{gr}$, $V = 7^{cc},566$ $v = 2^{cc},733$ $\rho = 63,8$
$P = 0,02$ $V = 7,05$ $v = 6,2$ $\rho = 12,05$

La durée de chauffe a été de 237 heures.

Température : 280°.

$P = 1^{gr}$, $V = 4^{cc},25$ $v = 0^{cc},3$ $\rho = 93$
$P = 0,2$ $V = 7,3$ $v = 1,75$ $\rho = 76,02$
$P = 0,02$ $V = 7,135$ $v = 4,75$ $\rho = 33,56$

La durée de chauffe a été de 162 heures.

Température : 220°.

$P = 1^{gr}$ $V = 10^{cc},1$ $v = 9^{cc},86$ $\rho = 2,4$

La durée de chauffe a été de 200 heures.

$P = 1^{gr}$ $V = 8^{cc},7$ $v = 8^{cc},50$ $\rho = 2,36$

La durée de chauffe a été de 26 jours.

Le nombre trouvé diffère peu de celui que nous avons obtenu avec une masse de soufre $0^{gr},02$: ce nombre est, en effet, $\rho = 2,15$ en moyenne.

Nous ne citons pas toutes les expériences que nous avons faites.

Si l'on trace la courbe donnant la valeur de ρ en fonction de la température pour une masse de soufre égale à 1 gramme, c'est-à-dire 50 fois plus forte que celle que l'on a employée pour les expériences relatées plus haut (p. 266), et dont les résultats nous ont permis de tracer la courbe OCD *(fig. 5)*, on obtient une nouvelle courbe tracée en traits interrompus, située au-dessus de la première. On voit que la différence des ordonnées de ces lignes croît avec la température.

Digitized by Google

On déduit de là, étant donné que les capacités des tubes étaient peu différentes, *que la quantité d'hydrogène sulfuré qu'une masse déterminée de soufre absorbe quand ce corps est liquide croît avec la température.*

D'autres expériences indiquées en la première Partie nous avaient fait prévoir ce résultat.

Bordeaux. — Impr. G. GOUNOUILHOU, rue Guiraude, 11.

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

DU 1er FASCICULE DU TOME III

ISSALY. — Optique géométrique (8e Mémoire). Complément aux propriétés polarisatrices des faisceaux de rayons en général..... 1

E. MONNET. — Sur l'étude calorimétrique complète d'un sel. 41

H. PÉLABON. — Sur la dissociation de l'acide sélénhydrique. 141

H. PÉLABON. — Sur l'absorption de l'hydrogène sulfuré par le soufre liquide et la combinaison directe du soufre et de l'hydrogène..... 257

Bordeaux.—Imp. G. Gounouilhou, rue Guiraude, 11.

Digitized by Google

APR 28 1900

4978

MÉMOIRES

DE LA SOCIÉTÉ

DES SCIENCES

PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

5e Série

TOME III

2e Cahier

PARIS

GAUTHIER-VILLARS & FILS

IMPRIMEURS-LIBRAIRES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES, SUCCESSEURS DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

A BORDEAUX

CHEZ FERET ET FILS, LIBRAIRES

15, cours de l'Intendance, 15

1899

Digitized by Google

Digitized by Google

APR 28 1900

SUR LA

THÉORIE DES FORMES DU QUATRIÈME DEGRÉ

ET

CELLE DES INTÉGRALES ELLIPTIQUES

Par W. de TANNENBERG

INTRODUCTION

Nous nous proposons dans cette note de démontrer d'une manière élémentaire la formule connue, attribuée à Weierstrass, qui met en évidence la partie réelle et la partie imaginaire de l'intégrale

$$J = \int_{M_0}^{M} \frac{dz}{\sqrt{f(z)}}$$

où z est une variable complexe et $f(z)$ un polynôme du quatrième degré. Cette démonstration nous a conduit à présenter la théorie des formes du quatrième degré à un point de vue qui nous a paru nouveau. La facilité avec laquelle cette théorie fournit la solution de la question proposée et les résultats bien connus relatifs à l'équation d'Euler nous donne lieu d'espérer que ce travail pourra intéresser quelques lecteurs.

Le principe fondamental de la méthode que nous employons consiste à faire correspondre à chaque polynôme $f(z)$ à une variable z une fonction particulière de deux variables : la fonction $f(z).f(z_1)$.

Le chapitre I est consacré à la détermination et à la discussion de la forme canonique, peut-être connue, de cette fonction, du moins dans le cas où $f(z)$ est de degré pair. Le chapitre II est consacré à l'équation d'Euler et à la question

Digitized by Google

proposée. Enfin, dans le chapitre III, grâce à une transformation déjà utilisée par M. Darboux (1), nous montrons que les méthodes analytiques, employées dans les deux premiers chapitres, ont une représentation géométrique simple qui, à nos yeux, les justifie complètement.

---

(1) Darboux, *Sur une classe remarquable de courbes et de surfaces algébriques* (*Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 1re série, t. IX, année 1873, p. 123).

Digitized by Google

CHAPITRE I

Forme canonique du polynôme $f(z)$. $f(z_1)$ dans le cas où $f(z)$ est un polynôme du quatrième degré.

§ 1. — *Théorème relatif aux polynômes de degré pair.*

Soit

$$f(z) = a_0 z^{2n} + a_1 z^{2n-1} + \ldots + a_{2n}$$

un polynôme quelconque de degré pair. A l'égard de ce polynôme, nous allons démontrer le théorème suivant :

THÉORÈME. — *On peut toujours déterminer deux polynômes* U *et* V *symétriques en* z *et* z_1, *le premier* U *de degré* n *par rapport à chacune de ces variables, le second* V *de degré* $n - 1$, *et tels que*

$$f(z) f(z_1) = U^2 - (z - z_1)^2 V^2. \tag{1}$$

La proposition est évidente pour tout polynôme du second degré

$$\varphi(z) = az^2 + 2bz + c,$$

car alors

$$\varphi(z)\varphi(z_1) = u^2 - (z - z_1)^2 v^2$$

avec

$$u = azz_1 + b(z + z_1) + c \qquad v = \sqrt{b^2 - ac}.$$

Il suffit donc de démontrer que si le théorème est vrai pour les polynômes $f(z)$ de degré $2n$, il l'est aussi pour les polynômes $F(z)$ de degré $(2n + 2)$.

Or, on peut écrire

$$F(z) = f(z)(az^2 + 2bz + c) = f(z)\varphi(z).$$

Digitized by Google

Mais par hypothèse

$$f(z)f(z_1) = U^2 - (z - z_1)^2 V^2;$$

d'ailleurs

$$\varphi(z)\varphi(z_1) = u^2 - (z - z_1)^2 v^2.$$

Donc

$$F(z)F(z_1) = [Uu + (z - z_1)^2 Vv]^2 - (z - z_1)^2 (uV + vU)^2,$$

c'est-à-dire

$$F(z)F(z_1) = U_1^2 - (z - z_1)^2 V_1^2.$$

Cette identité démontre la proposition, car U_1 est bien de degré $(n + 1)$ et V_1 de degré n par rapport à chacune des variables z et z_1.

Resterait à déterminer U et V en fonction des coefficients de $f(z)$. Nous ne ferons ce calcul que dans le cas où $f(z)$ est du quatrième degré. Nous verrons qu'alors la décomposition (1) est possible de trois manières.

§ 2. — *Problème auxiliaire relatif aux polynômes du quatrième degré.*

Soit

$$f(z) = a_0 z^4 + 4a_1 z^3 + 6a_2 z^2 + 4a_3 z + a_4.$$

Je me propose d'indiquer une solution nouvelle du problème suivant rencontré déjà par plusieurs géomètres [1].

PROBLÈME. — *Déterminer des polynômes* P *et* Q *symétriques en z et z_1 du second degré par rapport à chacune de ces variables, et tels que*

$$f(z)f(z_1) = P^2 - 4(z - z_1)^2 Q. \tag{2}$$

Supposons que par un procédé quelconque on ait obtenu une solution particulière (F, G) de ce problème, de sorte que

$$f(z)f(z_1) = F^2 - 4(z - z_1)^2 G; \tag{3}$$

---

[1] Halphen. *Traité des fonctions elliptiques*, t. II, p. 352-355.

Digitized by Google

il est alors aisé d'obtenir la solution la plus générale. En effet, des relations (2) et (3) on tire

$$(4) \qquad (P - F)(P + F) = 4(z - z_1)^2 (Q - G).$$

Or $(P - F)$ et $(P + F)$ ne peuvent être divisibles tous deux par $(z - z_1)$, car alors P serait divisible par $(z - z_1)$ et par suite aussi $f(z)$. $f(z_1)$, ce qui est évidemment impossible. Donc l'un des facteurs du premier membre de (4) est divisible par $(z - z_1)^2$. On déduit de là, comme le signe de P est arbitraire,

$$(5) \qquad P = F - 2s(z - z_1)^2,$$

s désignant une constante. Il en résulte

$$(6) \qquad Q = G - sF + s^2(z - z_1)^2.$$

Tout revient donc à déterminer F et G. A cet effet, introduisons la fonction (considérée pour la première fois par Burnside)

$$\varphi(x, y) = a_0 x^2 + 2a_1 xy + a_2 y^2 + 2a_2 x + 2a_3 y + a_4,$$

qui se réduit à $f(z)$ pour

$$x = z^2, \qquad y = 2z.$$

La recherche des tangentes menées d'un point (x_1, y_1) à la courbe

$$\varphi(x, y) = 0$$

conduit à l'identité en x, y, x_1, y_1

$$(7) \quad \varphi(x, y)\varphi(x_1, y_1) - \psi^2(x, y, x_1, y_1) = -\begin{vmatrix} a_0 & a_1 & a_2 & u \\ a_1 & a_2 & a_3 & v \\ a_2 & a_3 & a_4 & w \\ u & v & w & 0 \end{vmatrix}$$

où

$$\psi = a_0 x x_1 + a_1(x y_1 + y x_1) + a_2 y y_1 + a_2(x + x_1) + a_3(y + y_1) + a_4$$

et

$$u = y_1 - y \qquad v = -(x_1 - x) \qquad w = y x_1 - x y_1.$$

De là on tire, en posant

$$x = z^2, \qquad y = 2z, \qquad x_1 = z_1^2, \qquad y_1 = 2z_1,$$

Digitized by Google

l'identité

$$f(z)f(z_1) = F^2 - 4(z - z_1)^2 G$$

avec

$$F = a_0 z^2 z_1^2 + 2a_1 z z_1 (z + z_1) + a_2 (z^2 + z_1^2 + 4 z z_1) + 2a_3 (z + z_1) + a_4$$

et

$$G = \begin{vmatrix} a_0 & a_1 & a_2 & 1 \\ a_1 & a_2 & a_3 & -\frac{z + z_1}{2} \\ a_2 & a_3 & a_4 & z z_1 \\ 1 & -\frac{z + z_1}{2} & z z_1 & 0 \end{vmatrix}$$

En remplaçant dans les équations (5) et (6) F et G par les valeurs précédentes, on obtient les expressions cherchées de P et Q. Mais il importe de remarquer que l'on peut mettre Q sous une forme absolument analogue à celle de G. En effet, l'application de l'identité (7) à la fonction

$$[\varphi(xy) + s(y^2 - 4x)]$$

donne

$$[\varphi(xy) + s(y^2 - 4x)]\,[\varphi(x_1 y_1) + s(y_1^2 - 4x_1)] = \theta^2 - \begin{vmatrix} a_0 & a_1 & a_2 - 2s & u \\ a_1 & a_2 + s & a_3 & v \\ a_2 - 2s & a_3 & a_4 & w \\ u & v & w & 0 \end{vmatrix}$$

où

$$u = y_1 - y, \qquad v = -(x_1 - x), \qquad w = y x_1 - x y_1,$$

et

$$\theta = \psi(xy x_1 y_1) + s(y y_1 - 2x - 2x_1).$$

De là on déduit, en remarquant que pour $(x = z^2,\ y = 2z)$ on a

$$y^2 - 4x = 0,$$

l'identité

$$f(z)f(z_1) = P_1^2 - 4(z - z_1)^2 Q_1$$

avec

$$P_1 = F - 2s(z - z_1)^2$$

(8)
$$Q_1 = \begin{vmatrix} a_0 & a_1 & a_2 - 2s & 1 \\ a_1 & a_2 + s & a_3 & -\frac{z + z_1}{2} \\ a_2 - 2s & a_3 & a_4 & z z_1 \\ 1 & -\frac{z + z_1}{2} & z z_1 & 0 \end{vmatrix}$$

Digitized by Google

Comme

$$P_1 = P,$$

il en résulte

$$Q_1 = Q,$$

de sorte que le déterminant (8) représente Q.

§ 3. — *Réduction de $f(z)$. $f(z_1)$ à la forme canonique. Exemple.*

Revenons maintenant au calcul des fonctions U et V qui correspondent à la forme

$$f(z) = a_0 z^4 + 4a_1 z^3 + 6a_2 z^2 + 4a_3 z + a_4.$$

Nous devons déterminer s de manière que la fonction entière Q de z et de z_1 soit un carré parfait. En vertu des propriétés de la forme adjointe, l'équation qui fait connaître s est

$$(9) \quad \begin{vmatrix} a_0 & a_1 & a_2 - 2s \\ a_1 & a_2 + s & a_3 \\ a_2 - 2s & a_3 & a_4 \end{vmatrix} = -(4s^3 - Is - J) = 0.$$

A chaque racine s de cette équation correspond une forme canonique

$$f(z) f(z_1) = U^2 - (z - z_1)^2 V^2.$$

Nous discuterons cette formule en supposant les coefficients de $f(z)$ réels. Auparavant appliquons-la à un exemple particulier.

Cas particulier. — Soit

$$f(z) = z^4 + 2pz^2 + q,$$

de sorte que

$$a_0 = 1, \quad a_1 = 0, \quad a_2 = \frac{p}{3}, \quad a_3 = 0, \quad a_4 = q.$$

Alors, si on pose

$$\frac{p}{3} + s = \lambda,$$

Digitized by Google

on obtient

$$Q = \begin{vmatrix} 1 & 0 & p-2\lambda & u \\ 0 & \lambda & 0 & v \\ p-2\lambda & 0 & q & w \\ u & v & w & 0 \end{vmatrix} \quad \begin{matrix} u = 1, \\ v = -\frac{z+z_1}{2}, \\ w = zz_1. \end{matrix}$$

Pour que Q soit carré parfait, il faut et il suffit que

$$\lambda\,[q-(p-2\lambda)^2] = 0.$$

De là trois valeurs pour λ :

$$\lambda_1 = 0, \qquad \lambda_2 = \frac{p+\sqrt{q}}{2}, \qquad \lambda_3 = \frac{p-\sqrt{q}}{2};$$

les expressions correspondantes de V^2 sont

$$V_1^2 = (p^2-q)\cdot\frac{(z+z_1)^2}{4},\ V_2^2 = -\lambda_2(zz_1+\sqrt{q})^2,\ V_3^2 = -\lambda_3(zz_1-\sqrt{q})^2.$$

On trouve aisément U^2 par la formule (5). Supposons maintenant p et q réels et distinguons les cas suivants :

1° Soit

$$p^2-q<0,$$

ce qui exige

$$q>0;$$

alors

$$\lambda_3<\lambda_1<\lambda_2.$$

On voit que V_2 seul est réel.

2° Soit

$$p^2-q>0, \qquad q<0;$$

alors λ_2 et λ_3 sont imaginaires et V_1 seul est réel.

3° Soit

$$p^2-q>0, \qquad q>0.$$

Alors si $(p>0)$, on a

$$\lambda_1<\lambda_3<\lambda_2$$

et alors V_1 seul est réel. Si au contraire $(p<0)$, on a

$$\lambda_3<\lambda_2<\lambda_1$$

Digitized by Google

et les trois formes V_1, V_2, V_3 sont réelles. On peut donc dire, dans tous les cas : le nombre des formes réelles V est impair; en outre, la forme correspondante à la plus petite racine λ est toujours réelle.

§ 4. — *Discussion de la forme canonique.*

Nous supposerons que les coefficients de la forme $f(z)$ soient *réels*, que a_0 soit positif,

$$a_0 > 0$$

et en outre que les racines de l'équation

$$(9) \qquad \begin{vmatrix} a_0 & a_1 & a_2 - 2s \\ a_1 & a_2 + s & a_3 \\ a_2 - 2s & a_3 & a_4 \end{vmatrix} = -\varphi(s) = 0$$

soient *distinctes*. Quant aux variables z et z_1, elles peuvent être réelles ou imaginaires. Nous allons étudier dans quel cas les fonctions U et V de la forme canonique

$$f(z)f(z_1) = U^2 - (z - z_1)^2 V^2$$

ont leurs coefficients *réels*. Remarquons immédiatement qu'à une valeur imaginaire de s correspondent des fonctions U et V à coefficients imaginaires. Une forme canonique réelle ne peut donc correspondre qu'à une racine réelle de $\varphi(s)$.

Ceci posé, les coefficients de $(-u^2, -v^2, -w^2)$ dans l'expression

$$Q = \begin{vmatrix} a_0 & a_1 & a_2 - 2s & u \\ a_1 & a_2 + s & a_3 & v \\ a_2 - 2s & a_3 & a_4 & w \\ u & v & w & 0 \end{vmatrix}$$

ou

$$(10) \quad Q = -[(a_2 + s)a_4 - a_3^2]u^2 - [a_0 a_4 - (a_2 - 2s)^2]v^2 - [a_0(a_2 + s) - a_1^2]w^2 + \dots$$

sont précisément les mineurs principaux du déterminant (9). Appliquons-leur des théorèmes bien connus relatifs aux déterminants symétriques.

Digitized by Google

Pour une racine s de l'équation (8), ces trois coefficients ne peuvent s'annuler. En effet, si cette circonstance se présentait, tous les mineurs de $\varphi(s)$ seraient aussi nuls et la racine s ne serait pas simple, ce qui est contraire à l'hypothèse. D'autre part, si s est réel, ceux de ces coefficients qui ne sont pas nuls sont de même signe. Suivant que ce signe est le signe (+) ou le signe (—), on a :

$$Q(s) = -W^2 \quad \text{ou} \quad Q(s) = +W^2,$$

W étant une forme bilinéaire à coefficients réels. Les coefficients de P étant évidemment réels, il suffit donc de discuter le signe de $Q(s)$.

Discussion du signe de $Q(s)$. Nous sommes donc conduits à étudier le signe des mineurs principaux de $\varphi(s)$ pour une racine *réelle* de l'équation

$$\varphi(s) = 0.$$

Écartons d'abord le cas particulier où l'on a :

$$a_1 = 0, \qquad a_3 = 0.$$

Dans ce cas le polynôme $f(z)$ est bicarré et la discussion a été faite au paragraphe précédent. Supposons donc que a_1 et a_3 ne soient pas nuls tous deux. En outre, si

$$a_4 < 0 \quad \text{ou} \quad a_4 = 0,$$

on voit que le coefficient de v^2 ou celui de u^2 dans la formule (10) est essentiellement positif, donc

$$Q(s) > 0.$$

Il suffit donc de considérer le cas où

$$a_4 > 0. \tag{11}$$

alors les racines σ_1 et σ_2 de l'équation

$$A'(s) = a_0 a_4 - (a_2 - 2s)^2 = 0 \tag{12}$$

sont réelles et distinctes.

Digitized by Google

1° Admettons d'abord qu'aucun de ces nombres n'annule $\varphi(s)$ et formons $\varphi(\sigma_1)$ et $\varphi(\sigma_2)$. Si on observe que

$$-\varphi(s)=\begin{vmatrix} a_0 & a_1 & a_2-2s \\ a_1 & 0 & a_3 \\ a_2-2s & a_3 & a_4 \end{vmatrix}+(a_2+s)\begin{vmatrix} a_0 & a_1-2s \\ a_3-2s & a_4 \end{vmatrix}$$

on aperçoit, comme dans la théorie des axes d'une surface du second degré, que l'on a :

$$\varphi(\sigma_1)>0, \qquad \varphi(\sigma_2)>0.$$

Les résultats de la substitution de $(-\infty, \sigma_1, \sigma_2, +\infty)$ dans $\varphi(s)$ ont donc les signes suivants :

s	$-\infty$	σ_1	σ_2	$+\infty$
$\varphi(s)$	$-$	$+$	$+$	$+$

Si donc α désigne la plus petite racine (ou la racine unique) de $\varphi(s)$, on a :

$$A'(\alpha)<0;$$

lorsque les deux autres racines β et γ sont réelles, on a :

$$A'(\beta)\ A'(\gamma)>0.$$

Donc

$$Q(\alpha)>0 \qquad Q(\beta)\,Q(\gamma)>0.$$

2° Supposons maintenant qu'une racine σ' de $A'(s)$ *annule* $\varphi(s)$. Pour avoir le signe de Q, nous allons considérer le coefficient de $(-u^2)$ ou celui de $(-w^2)$,

$$A(s)=a_4(a_2+s)-a_3^2, \qquad A''(s)=a_0(a_2+s)-a_1^2.$$

Soit σ la racine de $A(s)$ et soit σ'' celle de $A''(s)$. La racine σ' ne peut annuler à la fois $\varphi(s)$ et tous ses mineurs principaux, donc l'un des nombres σ, σ'' est différent de σ' ; soit par exemple

$$\sigma'\neq\sigma.$$

Digitized by Google

Je dis que σ ne peut annuler $\varphi(s)$. En effet, si on avait à la fois

$$\varphi(\sigma) = 0, \qquad \varphi(\sigma') = 0,$$

on aurait aussi, en vertu des relations entre les mineurs de $\varphi(s)$,

$$B'(s) = a_3(a_2 - 2s) - a_1 a_4 = 0$$

pour

$$s = \sigma$$

et aussi pour

$$s = \sigma'.$$

Il en résulterait (11)

$$a_1 = 0, \qquad a_3 = 0,$$

ce qui est contraire à l'hypothèse. Écrivons donc :

$$-\varphi(s) = \begin{vmatrix} a_0 & a_1 & a_2 - 2s \\ a_1 & a_2 + s & a_3 \\ a_2 - 2s & a_3 & 0 \end{vmatrix} + a_4 . \; A'(s).$$

Substituons $(-\infty, \sigma, +\infty)$, nous trouvons pour $\varphi(s)$ les signes :

s	$-\infty$	σ	$+\infty$
$\varphi(s)$	$-$	$+$	$+$

Donc, comme précédemment,

$$A'(\alpha) < 0, \qquad A'(\beta) \cdot A'(\gamma) > 0.$$

Nous pouvons donc dire que dans *tous les cas :*

$$Q(\alpha) > 0, \qquad Q(\beta) \cdot Q(\gamma) > 0.$$

La valeur de $Q(s)$, qui correspond à la plus petite racine α, est essentiellement positive. Les valeurs de $Q(s)$ qui correspondent aux autres racines β et γ, supposées réelles, sont de même signe. Ce résultat nous sera utile plus loin.

§ 5. — *Décomposition de $f(z)\,f(z_1)$ en un produit de quatre facteurs bilinéaires.*

Supposons que les racines α, β, γ de l'équation

$$\varphi(s) = 0$$

Digitized by Google

soient *réelles* et *distinctes* et exprimons $Q(s)$ en fonction de α, β, γ, $Q(\alpha)$, $Q(\beta)$, $Q(\gamma)$. Une formule connue donne

$$Q(s) = \frac{(s-\beta)(s-\gamma)}{(\alpha-\beta)(\alpha-\gamma)} Q(\alpha) + \frac{(s-\gamma)(s-\alpha)}{(\beta-\gamma)(\beta-\alpha)} Q(\beta) + \frac{(s-\alpha)(s-\beta)}{(\gamma-\alpha)(\gamma-\beta)} Q(\gamma).$$

Posons

$$\frac{Q(\alpha)}{(\alpha-\beta)(\alpha-\gamma)} = X^2, \quad \frac{Q(\beta)}{(\beta-\gamma)(\beta-\alpha)} = Y^2, \quad \frac{Q(\gamma)}{(\gamma-\alpha)\gamma-\beta)} = Z^2.$$

X, Y, Z sont des formes bilinéaires en z et z_1 à coefficients tous réels ou tous imaginaires purs. Dans ces conditions

$$(12)\quad Q(s) = (s-\beta)(s-\gamma)X^2 + (s-\gamma)(s-\alpha)Y^2 + (s-\alpha)(s-\beta)Z^2$$

ou encore

$$Q(s) = (s-\alpha)(s-\beta)(s-\gamma)\left[\frac{X^2}{s-\alpha} + \frac{Y^2}{s-\beta} + \frac{Z^2}{s-\gamma}\right].$$

Expressions de F *et* G *en fonction de* X, Y, Z, α, β, γ.

L'identité (12), comparée à celle qui définit Q,

$$(6)\qquad Q = (z-z_1)^2 s^2 - sF + G,$$

donne, en tenant compte de la relation $(\alpha + \beta + \gamma = 0)$,

$$(13)\qquad \begin{cases} X^2 + Y^2 + Z^2 = (z-z_1)^2, \\ \alpha X^2 + \beta Y^2 + \gamma Z^2 = -F, \\ \beta\gamma X^2 + \gamma\alpha Y^2 + \alpha\beta Z^2 = G. \end{cases}$$

Remarquons que X, Y, Z sont des formes bilinéaires distinctes ; en d'autres termes, une relation de la forme

$$\lambda X + \mu Y + \nu Z = 0$$

est impossible. En effet, si cette relation avait lieu, il en résulterait par exemple une relation de la forme

$$aX^2 + 2bXY + cY^2 = (z-z_1)^2,$$

a, b, c étant des constantes. Ceci ne peut avoir lieu ; il suffit pour le voir de poser

$$z + z_1 = x, \qquad zz_1 = y.$$

Digitized by Google

Décomposition de $f(z)\,f(z_1)$. — Reprenons l'identité fondamentale (3)

$$f(z)f(z_1)=\mathrm{F}^2-4(z-z_1)^2\mathrm{G}.$$

Les expressions (13) de F et G montrent que

$$f(z)f(z_1)=(\alpha\mathrm{X}^2+\beta\mathrm{Y}^2+\gamma\mathrm{Z})^2-4(\beta\gamma\mathrm{X}^2+\alpha\gamma\mathrm{Y}^2+\alpha\beta\mathrm{Z}^2)(\mathrm{X}^2+\mathrm{Y}^2+\mathrm{Z}^2).$$

Posons :

$$l=\sqrt{\gamma-\beta},\quad m=\sqrt{\alpha-\gamma},\quad n=\sqrt{\beta-\alpha},$$

et tenons compte de la relation

$$\alpha+\beta+\gamma=0;$$

nous obtenons :

$$f(z)fz_1=l^4\mathrm{X}^4+m^4\mathrm{Y}^4+n^4\mathrm{Z}^4-2m^2n^2\mathrm{Y}^2\mathrm{Z}^2-2n^2l^2\mathrm{Z}^2\mathrm{Z}^2-2l^2m^2\mathrm{X}^2\mathrm{Y}^2$$

ou enfin

$$(14)\quad f(z)f(z_1)=(l\mathrm{X}+m\mathrm{Y}+n\mathrm{Z})(l\mathrm{X}-m\mathrm{Y}-n\mathrm{Z})\times(-l\mathrm{X}+m\mathrm{Y}-n\mathrm{Z})(-l\mathrm{X}-m\mathrm{Y}+n\mathrm{Z}).$$

Telle est la décomposition cherchée. On observera que les quatre facteurs sont distincts, en vertu de la remarque précédente. Soit

$$\alpha<\beta<\gamma;$$

nous avons vu que

$$\mathrm{Q}(\alpha)>0,\qquad \mathrm{Q}(\beta)\mathrm{Q}(\gamma)>0,$$

donc X a ses coefficients réels, mais Y et Z sont tels que

$$\mathrm{Y}^2=-\mathrm{Y}_1^2,\qquad \mathrm{Z}^2=+\mathrm{Z}_1^2,$$

ou bien

$$\mathrm{Y}^2=+\mathrm{Y}_1^2,\qquad \mathrm{Z}^2=-\mathrm{Z}_1^2,$$

Y_1 et Z_1 ayant leurs coefficients réels. Dans le premier cas les quatre facteurs de $f(z)\,f(z_1)$ sont tous *réels*, dans le second ils sont tous imaginaires. Enfin, chaque facteur $(\lambda\mathrm{X}+\mu\mathrm{Y}+\nu\mathrm{Z})$ de la formule (14) est tel que

$$\lambda\mathrm{X}+\mu\mathrm{Y}+\nu\mathrm{Z}=azz_1+b(z+z_1)+c$$

Digitized by Google

avec

$$ac - b^2 = 0;$$

en d'autre termes

$$\lambda X + \mu Y + \nu Z = C(z - x)(z_1 - x).$$

En effet, il suffit, pour le prouver, de montrer que le système

$$\begin{aligned} \lambda X + \mu Y + \nu Z &= 0 \\ z - z_1 &= 0 \end{aligned}$$

n'admet qu'une solution. Or, ce point résulte immédiatement de ce que ce système est équivalent (form. 13) à

$$\begin{aligned} \lambda X + \mu Y + \nu Z &= 0 \\ X^2 + Y^2 + Z^2 &= 0 \end{aligned}$$

et de ce que

$$\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2 = 0.$$

On voit en particulier que le calcul précédent conduit à la décomposition de $f(z)$ en facteurs du 1er degré. Dans le cas considéré, les quatre racines de $f(z)$ sont toutes réelles ou toutes imaginaires.

Je ne poursuivrai pas davantage l'étude algébrique de la forme $f(z)\,f(z_1)$. On verra, dans un des chapitres qui vont suivre, que la représentation géométrique conduit naturellement aux propriétés d'invariance des formes F, G, P, Q, U, V. Les théorèmes que nous venons de démontrer sont aussi plus intuitifs à l'aide de cette représentation. Il m'a semblé néanmoins qu'il y avait avantage à les démontrer à l'aide des propositions les plus élémentaires de l'algèbre.

Digitized by Google

CHAPITRE II

Applications de la théorie précédente. — Équation d'Euler. Intégrale elliptique.

§ 1. — *Changement particulier de variables correspondant à un polynôme du quatrième degré.*

La théorie précédente conduit naturellement à un changement de variables (ou système de coordonnées curvilignes), que nous allons maintenant étudier. Supposons encore que les coefficients de la forme $f(z)$

$$f(z) = a_0 z^4 + 4a_1 z^3 + 6a_2 z^2 + 4a_3 z + a_4$$

soient réels, ainsi que les nombres α, β, γ, mais remplaçons z et z_1 par deux variables imaginaires conjuguées

$$z = x + yi, \qquad z_1 = x - yi.$$

Alors à la forme $f(z)$ correspond l'équation du 2e degré en s (chapitre I, § 5)

$$\frac{X^2}{s-\alpha} + \frac{Y^2}{s-\beta} + \frac{Z^2}{s-\gamma} = 0, \tag{15}$$

et on a vu que les coefficients de $(z+z_1)$ et de zz_1 dans l'une quelconque des fonctions X, Y, Z sont tous réels ou tous imaginaires purs. Nous allons voir que les deux racines s_1 et s_2 de l'équation (15) sont réelles et distinctes. A chaque système (x, y) correspond donc un système réel (s_1, s_2) ; en d'autres termes l'équation (15) définit un changement de variables réelles. Reste à démontrer le théorème suivant.

Digitized by Google

THÉORÈME. — *Si z et z_1 designent deux variables conjuguées*

$$z = x + yi, \qquad z_1 = x - yi,$$

l'équation (15) *a ses racines réelles et distinctes.*

En effet, l'équation mise sous forme entière devient

$$(16)\quad Q(s) = (s-\beta)(s-\gamma)X^2 + (s-\gamma)(s-\alpha)Y^2 + (s-\alpha)(s-\beta)Z^2 = 0,$$

et on a vu que

$$(17)\qquad Q(s) = (z - z_1)^2 s^2 - Fs + G.$$

Or

$$F^2 - 4(z - z_1)^2 G = f(z) f(z_1) = R^2,$$

R désignant le module de $f(z)$; donc le théorème est démontré.

La démonstration montre que si z et z_1 sont deux variables *réelles,* l'équation (15) a encore ses racines réelles et distinctes pourvu que

$$f(z) f(z_1) > 0.$$

Séparation des racines. — Substituons dans $Q(s)$ les nombres

$$-\infty, \quad \alpha, \quad \beta, \quad \gamma, \quad +\infty,$$

et observons (chapitre I, § 4) que

$$Q(\alpha) > 0, \quad Q(\beta) \cdot Q(\gamma) > 0,$$

et en outre que

$$(z - z_1)^2 = -4y^2 < 0,$$

nous obtenons alors le tableau

s	$-\infty$	α	β	γ	$+\infty$
$Q(s)$	$-$	$+$	$+$	$+$	$-$

ou bien le suivant

s	$-\infty$	α	β	γ	$+\infty$
$Q(s)$	$-$	$+$	$-$	$-$	$-$

les racines s_1 et s_2 sont donc séparées.

Digitized by Google

Remarque I. — La fonction $\varphi(s)$ que nous avons rencontrée

$$\varphi(s) = 4(s-\alpha)(s-\beta)(s-\gamma) = 4s^3 - Is - J,$$

prend, *dans les deux cas*, les signes suivants pour $(s = s_1)$ et $(s = s_2)$. Soit :

$$s_2 < s_1,$$

on a évidemment

$$\varphi(s_2) < 0, \quad \varphi(s_1) > 0.$$

Ce résultat nous sera utile plus loin.

Remarque II. — Remarquons encore, comme $(z - z_1)^2$ est négatif, que

$$s_1 = \frac{F - \sqrt{f(z) f(z_1)}}{2(z - z_1)^2}, \quad s_2 = \frac{F + \sqrt{f(z) f(z_1)}}{2(z - z_1)^2}.$$

Supposons maintenant que le point z tende vers un point de Ox, tel que

$$f(x) > 0,$$

alors s_2 devient infini. Quant à s_1, elle prend la forme (voir form. 17)

$$s_1 = \frac{G(x, x)}{F(x, x)},$$

c'est-à-dire, si on se reporte aux expressions de F, G,

$$s_1 = -\frac{H(x)}{f(x)},$$

$H(x)$ désignant le hessien de la forme $f(x)$.

Remarque III. — Si z et z_1 désignent deux variables réelles et si on outre

$$f(z) f(z_1) > 0,$$

les deux racines s_1 et s_2 sont, comme on a vu, réelles et distinctes. Mais alors comme $(z - z_1)^2$ est positif, les tableaux précédents doivent être modifiés. On aperçoit immédiatement que dans ce cas $\varphi(s_1)$ et $\varphi(s_2)$ sont de même signe.

Digitized by Google

§ 2. — *Équation d'Euler. Intégrale elliptique.*

Considérons l'intégrale elliptique

$$J = \int_{M_0}^{M} \frac{dz}{\sqrt{f(z)}} = \xi(x, y) + i\eta(x, y).$$

Une formule attribuée à Weierstrass permet d'obtenir, sous une forme particulièrement élégante, les expressions de $\xi(xy)$ et de $\eta(xy)$. Le changement de variables, défini par l'équation (15) ou son équivalente

$$Q(z, z_1, s) = 0, \tag{I}$$

fournit une démonstration très élémentaire de cette formule.

Décomposition en carrés de la forme Q. Si on considère d'abord Q comme un trinôme du second degré en s, on voit que l'équation (I) peut se mettre sous la forme

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial s}\right)^2 = F^2 - 4(z - z_1)^2 G,$$

c'est-à-dire

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial s}\right)^2 = f(z) f(z_1). \tag{18}$$

Considérons maintenant Q comme un trinôme du second degré en z_1

$$Q = A z_1^2 + B z_1 + C,$$

A, B, C sont évidemment des fonctions du second degré par rapport à z et par rapport à s (form. 17). L'équation (I) prend alors la forme :

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial z_1}\right)^2 = B^2 - 4AC.$$

Le polynôme $B^2 - 4AC$ est du 4e degré en z, mais du 3e seulement en s. Si z est une racine quelconque de

$$f(z) = 0,$$

Digitized by Google

l'identité fondamentale

$$f(z)\,f(z_1) = P^2 - 4\,(z - z_1)^2\,Q$$

montre que Q est un carré parfait. D'autre part Q est aussi carré parfait pour

$$s = \alpha, \quad s = \beta, \quad s = \gamma,$$

donc

$$B^2 - 4AC = \lambda\varphi(s)\,f(z),$$

λ étant une constante. Donc, on peut écrire l'équation (1)

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial z_1}\right)^2 = \lambda\varphi(s)\,f(z).$$

De même à cause de la symétrie en z et z_1:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial z}\right)^2 = \lambda\varphi(s)\,f(z_1).$$

Il est clair que la constante λ ne peut dépendre des coefficients de $f(z)$; sans quoi on pourrait déterminer ces coefficients de manière que Q soit un carré parfait, quelles que soient z, z_1, s. Donc λ est une constante numérique.

Pour déterminer cette constante, supposons

$$f(z) = z^4.$$

Alors

$$F = z^2 z_1^2, \quad G = 0,$$

et

$$Q = (z - z_1)^2 s^2 - s z^2 z_1^2.$$

Par suite

$$A = s^2 - s z^2, \quad B = -2 z z_1 . s^2, \quad C = z_1^2 . s^2$$

et

$$B^2 - 4AC = 4 s^3 . z^4 = f(z) . \varphi(s).$$

Donc

$$\lambda = 1.$$

Digitized by Google

En résumé, si on ordonne l'équation (1) successivement par rapport à z, z_1 et s, on obtient les trois formes suivantes :

$$\text{(II)}\quad \begin{cases} \left(\dfrac{\partial Q}{\partial z_1}\right)^2 = \varphi(s) f(z), \\ \left(\dfrac{\partial Q}{\partial z}\right)^2 = \varphi(s) f(z_1), \qquad \varphi(s) = 4s^3 - g_2 s - g_3. \\ \left(\dfrac{\partial Q}{\partial s}\right)^2 = f(z) f(z_1), \end{cases}$$

Équation d'Euler. — Supposons les variables z, z_1, s liées par la relation (I) ou, ce qui revient au même, par les relations (II), alors

$$\frac{\partial Q}{\partial z_1} = \sqrt{\varphi(s)}\sqrt{f(z)}, \quad \frac{\partial Q}{\partial z} = \sqrt{\varphi(s)}\sqrt{f(z_1)}, \quad \frac{\partial Q}{\partial s} = \sqrt{f(z)}\ \sqrt{f(z_1)};$$

on en déduit une relation de la forme

$$\text{(19)}\qquad \frac{dz}{\sqrt{f(z)}} + \frac{dz_1}{\sqrt{f(z_1)}} + \frac{ds}{\sqrt{\varphi(s)}} = 0,$$

la détermination de chaque radical étant pour le moment inconnue. Supposons d'abord que l'on prenne pour s la fonction

$$s = s_1;$$

on a vu que

$$\varphi(s_1) > 0,$$

il faut donc que les deux premiers termes de l'équation (19) soient *conjugués*.

En désignant par $\sqrt{f(z)}$ une détermination convenablement choisie de la racine carrée de $f(z)$, et par $\sqrt{f(z_1)}$ la détermination conjuguée, on pourra donc écrire l'équation (19) ainsi :

$$\text{(20)}\qquad \frac{dz}{\sqrt{f(z)}} + \frac{dz_1}{\sqrt{f(z_1)}} = \frac{ds_1}{\sqrt{\varphi(s_1)}}.$$

Soit maintenant

$$s = s_2,$$

comme

$$\varphi(s_2) < 0,$$

Digitized by Google

la relation (19) prend la forme

$$\frac{dz}{\sqrt{f(z)}} - \frac{dz_1}{\sqrt{f(z_1)}} = \frac{ds_2}{\sqrt{\varphi(s_2)}}, \tag{21}$$

$\sqrt{f(z)}$ et $\sqrt{f(z_1)}$ désignant encore deux déterminations conjuguées.

On voit donc que l'équation (I) représente, si s est constant, l'intégale générale de l'équation

$$\frac{dz}{\sqrt{f(z)}} \pm \frac{dz_1}{\sqrt{f(z_1)}} = 0,$$

où z et z_1 désignent deux variables conjuguées. Il est d'ailleurs aisé de voir (Rem. III, § 1) que ce résultat subsiste si z et z_1 sont deux variables réelles. Si on met l'équation (I) sous la forme développée (17), on obtient la forme donnée par Cayley à l'intégrale de l'équation d'Euler. Si, au contraire, on suppose l'équation (I) mise sous forme de déterminant (chap. I, § 1), on obtient la forme donnée par Stieltjes (1).

Intégrale elliptique. — Revenons aux formules (20) et (21). En changeant, s'il y a lieu, le signe des deux membres de l'équation (21), on peut rendre la détermination de $\sqrt{f(z)}$ identique à celle de ce radical dans la formule (20). Pour déterminer cette dernière, il suffit de placer z en un point particulier du plan, par exemple sur l'axe des x. Ceci posé, ajoutons membre à membre les équations (20) et (21), nous obtenons

$$\frac{2dz}{\sqrt{f(z)}} = \frac{ds_1}{\sqrt{\varphi(s_1)}} + \frac{ds_2}{\sqrt{\varphi(s_2)}},$$

et par suite

$$2\int_{M_0}^{M} \frac{dz}{\sqrt{f(z)}} = \int_{M_0}^{M} \frac{ds_1}{\sqrt{\varphi(s_1)}} + \int_{M_0}^{M} \frac{ds_2}{\sqrt{\varphi(s_2)}}. \quad (2)$$

(1) Stieltjes (*Bull. des Sc. math.*), 2e série, t. XII, année 1888, p. 222-227. Voir à ce sujet une Note de M. Hadamard, publiée dans le même *Bulletin*, t. XX, 2e série, année 1896, p. 263-266.

(2) Dans la *Revue de la Société Mathématique de Moscou* (année 1896), M. Joukowsky a démontré cette formule à l'aide de considérations très élémentaires, mais tout à fait différentes des nôtres.

Digitized by Google

Cette formule connue met en évidence la partie réelle et la partie imaginaire de l'intégrale du premier membre, car (chap. III, § 1, Rem. I)

$$\varphi(s_1) > 0, \quad \varphi(s_2) < 0.$$

En particulier, si

$$z = z_1 = x, \quad f(x) > 0;$$

on a vu (chap. II, § 1, Rem. II) que s_2 devient infini et que

$$s_1 = -\frac{H(x)}{f(x)};$$

la formule précédente coïncide alors avec une formule de M. Hermite

$$2\int_{M_0}^{M} \frac{dz}{\sqrt{f(z)}} = \int_{M_0}^{M} \frac{ds_1}{\sqrt{\varphi(s_1)}}.$$

Digitized by Google

CHAPITRE III

Interprétation géométrique des résultats précédents.

§1. — *Interprétation géométrique de l'équation* $f(z)f(z_1)=0$. *Transformation de M. Darboux.*

Pour obtenir l'interprétation géométrique des résultats analytiques que nous avons obtenus, il suffit évidemment de faire correspondre à chaque système de nombres (z, z_1) un point du plan ayant pour coordonnées cartésiennes (ξ, η)

$$\xi = F(z, z_1), \qquad \eta = G(z, z_1).$$

En raison de la symétrie de toutes nos équations par rapport à z et z_1, il est naturel de choisir pour F et G des fonctions symétriques de z et z_1 et en particulier celles qui sont les plus simples

$$\xi = z + z_1, \qquad \eta = z z_1 \qquad (T_1).$$

Le lieu des points (ξ, η) pour lesquels

$$z = z_1$$

est la parabole

$$\xi^2 - 4\eta = 0.$$

L'équation d'une tangente de coefficient angulaire t est évidemment

$$t^2 - t\xi + \eta = 0.$$

On voit donc que les coordonnées z et z_1 du point (ξ, η) sont précisément les coefficients angulaires des tangentes issues du point (ξ, η). Ce système de coordonnées a été utilisé pour la

Digitized by Google

première fois par M. Darboux. On voit que dans ce système l'équation

$$z = \text{const.} = a$$

représente une tangente de coefficient angulaire a. Les lignes coordonnées sont donc les tangentes de la parabole.

Cherchons maintenant ce que représente l'équation

$$f(z)f(z_1) = 0. \tag{1}$$

Cette équation ne peut être satisfaite que si z ou z_1 est constant et égal à une racine de l'équation

$$f(z) = 0; \tag{2}$$

donc l'équation (1) représente *quatre tangentes* D_1, D_2, D_3, D_4 *de la parabole* donnée. Les quatre racines de l'équation (2) sont représentées par les coefficients angulaires de ces quatre tangentes.

§ 2. — *Transformation complémentaire. — Propriétés fondamentales.*

Dans le cas où le point (ξ, η) est extérieur à la parabole, les variables z et z_1 sont réelles et réciproquement. Si, au contraire, (ξ, η) est intérieur à la parabole, z et z_1 sont imaginaires conjuguées. Il y a alors avantage à introduire la transformation suivante. Soient :

$$z = x + yi, \qquad z_1 = x - yi,$$

d'où

$$\left.\begin{aligned} \xi &= z + z_1 = 2x \\ \eta &= zz_1 = x^2 + y^2 \end{aligned}\right\} \quad (T_2).$$

Si on considère (x, y) comme les coordonnées cartésiennes d'un point d'un second plan xOy, les équations T_2 définissent une correspondance entre les points de ce plan et les points *intérieurs* à la parabole. Cette transformation nous sera particulièrement utile pour l'objet que nous avons en vue.

Digitized by Google

A un point (ξ, η) la transformation T_1 fait correspondre un système de deux points (x, y) et $(x, -y)$ symétriques par rapport à Ox; ces deux points se confondent, si le point (ξ, η) est sur la parabole.

A une droite non parallèle à $O\eta$

$$\eta = m\xi + n \qquad (D)$$

la transformation T_1 fait correspondre un cercle

$$x^2 + y^2 = 2mx + n \qquad (C)$$

ayant son centre sur Ox. L'abscisse de ce centre est précisément le coefficient angulaire m de la droite (D). Les points de rencontre du cercle C avec Ox correspondent aux points où la droite D coupe la parabole. Si donc la droite D est tangente à la parabole, le cercle C est un cercle de rayon nul. On peut vérifier ce résultat en faisant

$$n = -m^2$$

dans les équations précédentes. Ainsi :

THÉORÈME. — *A une tangente de la parabole, ayant pour coefficient angulaire m, correspond dans le plan xOy un point, cercle de rayon nul, situé sur Ox et ayant pour abscisse m.*

La transformation T_1 étant une transformation ponctuelle, transforme deux courbes tangentes en deux courbes tangentes. On peut donc énoncer le corollaire suivant :

COROLLAIRE. — *Aux tangentes réelles, communes à la parabole et à une courbe algébrique Γ de son plan, correspondent dans le plan xOy des points situés sur Ox. Ces points sont des foyers de la courbe G transformée de Γ.*

Enfin, signalons encore la propriété suivante. Considérons dans le plan $\xi O\eta$ un réseau de courbes formé par les deux familles

$$\varphi(\xi, \eta) = a, \qquad \psi(\xi, \eta) = b.$$

Digitized by Google

Nous dirons que ce réseau est *conjugué* par rapport à la parabole, si les tangentes aux courbes du réseau en un point de croisement forment deux *droites conjuguées* par rapport à la parabole. On sait que deux droites sont dites conjuguées par rapport à la parabole, si chacune d'elles contient le pôle de l'autre. Ceci posé, cherchons le réseau transformé d'un réseau conjugué. Soient

$$\mu = \frac{\delta\eta}{\delta\xi}, \qquad \mu' = \frac{\delta\eta}{\delta\xi}$$

les coefficients angulaires des tangentes en un point de croisement. Les coefficients angulaires $\frac{dy}{dx}, \frac{\delta y}{\delta x}$ des tangentes au point de croisement correspondant sont donnés par les équations

$$\frac{z dz_1 + z_1 dz}{dz_1 + dz} = \mu, \qquad \frac{z\delta z_1 + z_1 \delta z}{\delta z_1 + \delta z} = \mu',$$

ou bien

$$\frac{dz_1}{dz} = -\frac{z_1 - \mu}{z - \mu}, \qquad \frac{\delta z_1}{\delta z} = -\frac{z_1 - \mu'}{z - \mu'};$$

mais par hypothèse

$$\frac{z_1 - \mu}{z - \mu} : \frac{z_1 - \mu'}{z - \mu'} = -1,$$

donc

$$\frac{dz_1}{dz} + \frac{\delta z_1}{\delta z} = 0,$$

c'est-à-dire

$$dx\delta x + dy\delta y = 0.$$

On peut donc énoncer le théorème suivant :

THÉORÈME. — *A un réseau conjugué par rapport à la parabole correspond un réseau orthogonal et réciproquement.*

§ 3. — *Interprétation géométrique des équations.*

$$P = 0 \qquad Q = 0 \qquad U = 0 \qquad V = 0 \qquad s(x, y) = \text{const.}$$

Cette interprétation est mise en évidence par l'identité fondamentale (chap. I, § 2)

$$f(z)f(z_1) = P^2 - (z - z_1)^2 Q \tag{3}$$

Digitized by Google

où

$$P = F - 2s(z - z_1)^2,$$
$$Q = s^2(z - z_1)^2 - Fs + G.$$

Remarquons d'abord que $F(z, z_1)$ se réduit à $f(z)$ pour $(z = z_1)$, donc (chap. III, § 1) l'équation

$$F(z, z_1) = 0$$

représente une conique particulière passant par les points de contact A_1, A_2, A_3, A_4 des quatre tangentes D_1, D_2, D_3, D_4. Il est clair alors que l'équation

(4) $$P = 0$$

représente dans le plan (ξ, η) l'équation générale des coniques passant par les quatre points A_1, A_2, A_3, A_4.

L'équation

(5) $$Q = 0$$

représente dans le même plan (ξ, η) une famille de coniques à un paramètre s, ayant pour enveloppe

$$F^2 - 4(z - z_1)^2 G = f(z) f(z_1) = 0,$$

c'est-à-dire le système des quatre tangentes D_1, D_2, D_3, D_4. L'équation (5) représente donc les coniques inscrites dans le quadrilatère des quatre tangentes.

L'identité (3) montre que les points de contact d'une conique du système (5) avec les quatre droites (D_1, D_2, D_3, D_4) sont précisément sur la conique

$$P = 0$$

correspondante à la même valeur de s. Considérons maintenant l'équation

$$V = 0$$

elle représente évidemment l'une quelconque des trois coniques aplaties contenues dans le système (5). Désignons par le symbole (D_i, D_k) le point de rencontre des droites D_i, D_k et considérons la conique V, qui a pour sommets (D_1, D_2) et (D_3, D_4). D'après la remarque précédente, la conique

$$U = 0$$

Digitized by Google

associée à V passe par les quatre points A_1, A_2, A_3, A_4 et les deux points (D_1, D_2), (D_3, D_4).

Enfin, passons aux figures tracées dans le plan xOy et cherchons l'interprétation des équations

$$(6) \qquad s_1(x, y) = \text{const.}, \qquad s_2(x, y) = \text{const.}$$

Les courbes du quatrième degré, définies par ces équations, sont les courbes que la transformation T_2 fait correspondre aux coniques inscrites dans le quadrilatère $D_1 D_2 D_3 D_4$.

Elles ont donc pour axe de symétrie la droite Ox. Supposons, pour fixer les idées, que les quatre racines x_1, x_2, x_3, x_4 de $f(z)$ soient réelles et soit F_i le point de Ox, qui a pour abscisse x_i. Il est clair (§ 2) que les courbes (6) ont pour foyers les quatre points F_1, F_2, F_3, F_4. D'autre part, on sait, d'après un théorème de Chasles, que les coniques inscrites dans le quadrilatère $(D_1 D_2 D_3 D_4)$ forment un réseau conjugué par rapport à la parabole, donc (§ 2) les courbes (6) forment un *réseau orthogonal*. Ce dernier théorème est aussi une conséquence de la formule

$$2\int \frac{dz}{\sqrt{f(z)}} = \int \frac{ds_1}{\sqrt{\varphi(s_1)}} + \int \frac{ds_2}{\sqrt{\varphi(s_2)}}.$$

On peut donc en déduire (§ 2) le théorème de Chasles.

Les courbes du quatrième degré que nous venons de rencontrer ont été étudiées pour la première fois, du moins dans le cas où $f(z)$ est bicarré, par Siebeck [1] (*Journal de Crelle*, t. LVII et LIX).

§ 4. — *Quelques propriétés générales du système de coordonnées curvilignes* (s_1, s_2).

Signalons, dès maintenant, quelques formules qui nous

[1] Voir à ce sujet les mémoires déjà cités de M. Darboux et de M. Joukowsky, ainsi qu'un article de M. Schwartz, paru dans le *Journal de Crelle*, t. LXXVII, année 1874, p. 38.

Digitized by Google

seront utiles dans un prochain travail. Lorsqu'un point m se déplace dans le plan xOy d'après une loi arbitraire

$$s_1 = f_1(t), \qquad s_2 = f_2(t),$$

ses coordonnées x et y varient de manière à satisfaire à l'identité

$$(7) \qquad 2\frac{dz}{\sqrt{f(z)}} = \frac{ds_1}{\sqrt{\varphi(s_1)}} + \frac{ds_2}{\sqrt{\varphi(s)_2}}. \qquad \begin{matrix} \varphi(s_1) > 0, \\ \varphi(s_2) < 0. \end{matrix}$$

Soit α l'angle de l'axe Ox avec la direction du déplacement de m, on a :

$$dx = ds\cos\alpha, \qquad dy = ds\sin\alpha, \qquad dz = ds.e^{i\alpha}.$$

D'autre part, soit M(X, Y) le point défini par l'identité

$$X + iY = f(z) = Re^{i\Theta},$$

la formule (7) donne

$$2\frac{ds}{\sqrt{R}}e^{i\left(\alpha - \frac{\Theta}{2}\right)} = \frac{ds_1}{\sqrt{\varphi(s_1)}} + \frac{ds_2}{\sqrt{\varphi(s_2)}}.$$

Supposons en particulier

$$s = \text{const.},$$

alors l'identité précédente exige

$$\alpha = \frac{\Theta}{2} + K\pi;$$

de même si on suppose

$$s_1 = \text{const.},$$

on trouve

$$\alpha = \frac{\Theta}{2} + K\pi + \frac{\pi}{2}.$$

Nous pouvons donc énoncer la proposition suivante, que nous empruntons au mémoire déjà cité (p. 6) de M. Joukowsky.

THÉORÈME. — *Les tangentes en un point m (x, y) du réseau*

$$s_1 = \text{const.} \qquad s_2 = \text{const.}$$

Digitized by Google

sont parallèles aux bissectrices des angles que forme avec Ox *la droite joignant le point* O, *au point* M (X, Y), *défini par*

$$X + iY = f(z).$$

Formons maintenant l'expression de ds^2. — A cet effet, changeons i en $-i$ dans l'identité (7)

$$(8) \qquad 2\frac{dz_1}{\sqrt{f(z_1)}} = \frac{ds_1}{\sqrt{\varphi(s_1)}} + \frac{ds_2}{\sqrt{-\varphi(s_2)}}$$

et multiplions membres à membres les identités (7) et (8), nous obtenons

$$4\frac{ds^2}{R} = \frac{ds_1^2}{\varphi(s_1)} - \frac{ds_2^2}{\varphi(s_2)}$$

Enfin, soit θ l'angle de la vitesse V du point m avec la direction de la ligne coordonnée

$$s_2 = \text{const.}$$

qui passe par ce point. Les premiers principes de la théorie des coordonnées curvilignes montrent que

$$V\cos\theta = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{R}{\varphi(s_1)}}\cdot\frac{ds_1}{dt},$$

$$V\sin\theta = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{R}{-\varphi(s_2)}}\cdot\frac{ds_2}{dt}.$$

Le système de coordonnées curvilignes (s_1, s_2) a été utilisé par M^me^ Kowalewsky dans son mémoire relatif au mouvement d'un corps solide pesant, mobile autour d'un point fixe. Les calculs du début de ce mémoire (1) peuvent être simplifiés, grâce à une remarque géométrique de M. Joukowsky; c'est ce que nous allons montrer dans la note suivante.

(1) *Acta mathematica*, t. XII, année 1889, p. 184-192.

Digitized by Google

Digitized by Google

SUR LE

MOUVEMENT D'UN CORPS SOLIDE PESANT

AUTOUR D'UN POINT FIXE

CAS PARTICULIER SIGNALÉ PAR Mme KOWALEWSKI

Par W. de TANNENBERG.

Dans un mémoire couronné en 1888 par l'Académie des Sciences de Paris, Mme Kowalewski (1) a indiqué, comme on sait, un nouveau cas d'intégrabilité des équations différentielles du mouvement d'un solide pesant autour d'un point fixe. Bien des recherches ont été publiées depuis dans cet ordre d'idées, soit pour généraliser les résultats de la savante mathématicienne, soit pour leur donner une représentation géométrique simple. Se plaçant à ce dernier point de vue, M. Joukowski (2) a publié, il y a deux ans, un mémoire contenant une solution nouvelle du problème traité par Mme Kowalewski. Nous croyons être utile à quelques lecteurs de cette revue en présentant sous une forme un peu différente une des principales parties de ce travail.

Nous allons d'abord reprendre quelques-uns des calculs de Mme Kowalewski en y introduisant des simplifications.

Hypothèses. — 1° L'ellipsoïde d'inertie du corps relatif au point fixe est de révolution et en outre tel que

$$A = B = 2C.$$

(1) Voir *Acta math.*, t. XII, année 1889.

(2) *Revue de la Société Mathématique de Moscou*, année 1896, t. XIX.

Digitized by Google

2° Le centre de gravité G du corps se trouve dans le plan de l'équateur. Prenons pour axe des x la droite OG et pour axe des z l'axe de révolution, l'axe des y est alors déterminé. Enfin, désignons par γ, γ', γ'' les cosinus des angles de ces axes Ox, Oy, Oz avec la verticale, dirigée de bas en haut, et supposons les unités choisies de manière que

$$\frac{Mg\lambda}{C} = 1 \qquad \text{où } \lambda = OG.$$

Les équations différentielles du mouvement du corps solide sont alors, en conservant les notations classiques,

$$(1)\begin{cases} 2\dfrac{dp}{dt} = qr, \\ 2\dfrac{dq}{dt} = -pr + \gamma'', \\ \dfrac{dr}{dt} = -\gamma'. \end{cases} \qquad (2)\begin{cases} \dfrac{d\gamma}{dt} + q\gamma'' - r\gamma' = 0, \\ \dfrac{d\gamma'}{dt} + r\gamma - p\gamma'' = 0, \\ \dfrac{d\gamma''}{dt} + p\gamma' - q\gamma = 0. \end{cases}$$

A ces équations différentielles, joignons les intégrales premières connues depuis Lagrange,

$$(3)\qquad \begin{cases} 2(p^2 + q^2) + r^2 = -2\gamma + 6h, \\ 2(p\gamma + q\gamma') + r\gamma'' = 2l, \\ \gamma^2 + \gamma'^2 + \gamma''^2 = 1. \end{cases}$$

Ces équations (3) font connaître r et γ'', quand on connaît p, q, γ, γ' ou, ce qui revient au même,

$$z = p + qi, \qquad u = \gamma + \gamma' i,$$
$$z_1 = p - qi. \qquad u_1 = \gamma - \gamma' i.$$

Ces inconnues auxiliaires sont, en vertu des équations (1) et (2), définies par les équations

$$(4)\begin{cases} 2i\dfrac{dz}{dt} = rz - \gamma'', \\ i\dfrac{du}{dt} = -\gamma'' z + ru, \end{cases} \qquad (5)\begin{cases} -2i\dfrac{dz_1}{dt} = rz_1 - \gamma'', \\ -i\dfrac{du_1}{dt} = -\gamma'' z_1 + ru_1, \end{cases}$$

Digitized by Google

où r et γ' sont données en fonction de (z, z_1, u, u_1) par

$$(6)\qquad \begin{cases} 2zz_1 + u + u_1 + r^2 = 6h, \\ uz_1 + zu_1 + r\gamma' = 2l, \\ uu_1 + \gamma'^2 = 1. \end{cases}$$

Ceci posé, les équations (4) et (5) donnent, par l'élimination de γ',

$$i\frac{d\xi}{dt} = r\xi, \qquad \xi = z^2 - u,$$

$$-i\frac{d\xi_1}{dt} = r\xi_1, \qquad \xi_1 = z_1^2 - u_1;$$

donc

$$\xi_1 d\xi + \xi d\xi_1 = 0,$$

c'est-à-dire

$$\xi\xi_1 = \text{const.}$$

Telle est l'intégrale première nouvelle obtenue par M^me^ Kowalewski. On voit que $\xi\xi_1$ est le carré du module de la quantité complexe ξ, on peut donc poser

$$(7)\qquad \xi\xi_1 = k^2.$$

En langage géométrique, la distance des points (z') et (u) du plan des xy reste constante et égale à k, pendant toute la durée du mouvement. Si on introduit les variables ξ, ξ_1 au lieu des variables u et u_1, on voit que le système des équations (4), (5), (6) peut être remplacé par

$$(I)\qquad \begin{cases} 2i\dfrac{dz}{dt} = rz - \gamma', \\ -2i\dfrac{dz_1}{dt} = rz_1 - \gamma', \end{cases}$$

et les quatre équations

$$(8)\qquad \begin{cases} (z + z_1)^2 - \xi - \xi_1 + r^2 = 6h, \\ zz_1(z + z_1) - \xi z_1 - \xi_1 z + r\gamma' = 2l, \\ z^2 z_1^2 - \xi z_1^2 - \xi_1 z^2 + \gamma'^2 = 1 - k^2, \\ \xi\xi_1 = k^2, \end{cases}$$

Digitized by Google

qui font connaître explicitement r, γ', ξ, ξ_1 en fonction de z et z_1, et que l'on peut mettre sous la forme

$$(9)\quad \begin{cases} (rz-\gamma')^2 = -f(z) + (z-z_1)^2\xi, \\ (rz_1-\gamma')^2 = -f(z_1) + (z-z_1)^2\xi_1, \\ (rz-\gamma')(rz_1-\gamma') = -F(z,z_1) - h(z-z_1)^2, \\ \xi\xi_1 = k^2, \end{cases}$$

où nous avons posé

$$(10)\quad \begin{cases} f(z) = z^4 - 6hz^2 + 4lz + k^2 - 1, \\ F(z,z_1) = z^2z_1^2 - h(z^2+z_1^2+4zz_1) + 2l(z+z_1) + k^2 - 1. \end{cases}$$

En définitive, les inconnues z, z_1, ξ, ξ_1, r, γ' sont déterminées par les équations (I) et (9). Éliminons r et γ', nous obtenons alors le système suivant, fondamental dans ce calcul :

$$(II)\quad \begin{cases} 4\left(\dfrac{dz}{dt}\right)^2 = f(z) - (z-z_1)^2\xi, \\ 4\left(\dfrac{dz_1}{dt}\right)^2 = f(z_1) - (z-z_1)^2\xi_1, \\ 4\dfrac{dz}{dt}\cdot\dfrac{dz_1}{dt} = -F(z,z_1) - h(z-z_1)^2, \\ \xi\xi_1 = k^2. \end{cases}$$

La forme de ces équations conduit à introduire, au lieu des variables z et z_1, les variables s et s_1 définies par l'équation

$$(z-z_1)^2s^2 - Fs + G = 0$$

et qui sont telles que (voir la Note précédente)

$$2\int\frac{dz}{\sqrt{f(z)}} = \int\frac{ds_1}{\sqrt{\varphi(s_1)}} + \int\frac{ds_2}{\sqrt{\varphi(s_2)}}.$$

Pour effectuer ce changement de variables, nous abandonnerons complètement la méthode de M^me^ Kowalewski et nous utiliserons le procédé suivant, identique au fond à celui de M. Joukowski.

Digitized by Google

Remarques de M. Joukowski. — 1° Considérons dans le plan des xy les points M et V', qui ont respectivement pour coordonnées (X, Y) et (X', Y'),

$$X + iY = f(z), \qquad X' + iY' = 4\left(\frac{dz}{dt}\right)^2;$$

les côtés du triangle OMV' s'expriment simplement en fonction de z et z_1. En effet,

$$OM = a = \sqrt{f(z)f(z_1)};$$

d'autre part, la 3e équation (II) donne

$$OV' = b = 4\frac{dz}{dt}\cdot\frac{dz_1}{dt} = -F - h(z - z_1)^2;$$

enfin, en vertu de la 1re équation (II), on a

$$V'M = c = -k(z - z_1)^2.$$

2° Considérons les deux lignes coordonnées

$$s_1 = \text{const.}, \qquad s_2 = \text{const.}$$

qui se croisent en m, et soit ms_i la direction de la tangente à celle de ces lignes sur laquelle s_i varie seule. Désignons par θ l'angle de ms_1 avec le segment V, qui représente la vitesse du point $m(z)$, et soit α l'angle de OM avec OV'. Entre ces angles θ et α existe la relation

$$\theta = \frac{\alpha}{2}.$$

Ceci résulte immédiatement de ce que V est parallèle à la bissectrice de l'angle de Ox avec OV' et de ce que ms_1 est parallèle (voir la fin de la Note précédente) à la bissectrice de l'angle de Ox avec OM.

3° Ceci posé, calculons $\cos\theta$, $\sin\theta$ par les formules élémentaires

$$\cos^2\theta = \cos^2\frac{\alpha}{2} = \frac{(a + b + c)(a + b - c)}{4ab},$$

$$\sin^2\theta = \sin^2\frac{\alpha}{2} = \frac{(b + c - a)(c + a - b)}{4ab}.$$

Digitized by Google

Nous obtenons d'abord

$$a+b+c=\sqrt{f(z)f(z_1)}-F-h(z-z_1)^2-k(z-z_1)^2,$$
$$a+b-c=\sqrt{f(z)f(z_1)}-F-h(z-z_1)^2+k(z-z_1)^2,$$

en remarquant que (voir Note précédente, p. 294).

$$s_1=\frac{F-\sqrt{f(z)f(z_1)}}{2(z-z_1)^2}.$$

On voit que

$$a+b+c=-2(z-z_1)^2(s_1-k_1), \qquad k_1=-\frac{h+k}{2};$$
$$a+b-c=-2(z-z_1)^2(s_1-k_2), \qquad k_2=-\frac{h-k}{2};$$

d'autre part

$$b=4\frac{dz}{dt}\frac{dz_1}{dt}=4V^2,$$

donc

$$V^2\cos^2\theta=\frac{(z-z_1)^4}{4R}(s_1-k_1)(s_1-k_2);$$

de même

$$V^2\sin^2\theta=-\frac{(z-z_1)^4}{4R}(s_2-k_1)s_2-k_2).$$

Or, nous savons que (voir la fin de la Note précédente)

$$V^2\cos^2\theta=\frac{R}{4}\cdot\frac{1}{\varphi(s_1)}\cdot\left(\frac{ds_1}{dt}\right)^2,$$
$$V^2\sin^2\theta=-\frac{R}{4}\cdot\frac{1}{\varphi(s_2)}\cdot\left(\frac{ds_2}{dt}\right)^2;$$

donc

$$\frac{ds_1}{dt}=\frac{(z-z_1)^2}{R}\sqrt{S_1}, \qquad S_1=\varphi(s_1)(s_1-k_1)(s_1-k_2),$$
$$\frac{ds_2}{dt}=\frac{(z-z_1)^2}{R}\sqrt{S_2}, \qquad S_2=\varphi(s_2)(s_2-k_1)(s_2-k_2).$$

Observons que

$$s_1-s_2=\frac{-R}{(z-z_1)^2},$$

Digitized by Google

nous pouvons alors dire que s_1 et s_2 sont définis en fonction du temps t, par les équations suivantes, dues à Mme Kowalewski

$$\frac{ds_1}{\sqrt{S_1}} = \frac{ds_2}{\sqrt{S_2}},$$
$$\frac{s_2 ds_2}{\sqrt{S_2}} - \frac{s_1 ds_1}{\sqrt{S_1}} = dt.$$

Le problème est donc ramené à des quadratures.

En dehors des mémoires déjà cités, nous signalerons les suivants, qui se rapportent à la même question.

APPELROTH. — *A propos du premier paragraphe du mémoire de S. Kowalewski* (*Revue de Soc. Math. de Moscou*, t. XVI).
Sur le mouvement d'un solide pesant autour d'un point fixe. Moscou, 1893.

DELAUNEY. — *Sur l'interprétation géométrique des intégrales du mouvement d'un corps solide pesant autour d'un point fixe, données par S. Kowalewski* (*Soc. Math. de Moscou*, t. XIV).

APPELROTH. — *Quelques compléments au mémoire de M. Delauney* (*Travaux de la Section des Sciences physiques O. L. E.*, VI).

KÖTTER. — *Sur le cas traité par Mme Kowalewski de la rotation d'un corps solide pesant* (*Rapports de la Soc. Math. de Kharkow*, IV).

LIAPOUNOFF. — *Sur une propriété des équations différentielles du mouvement d'un corps solide pesant* (*Rapports de la Soc. Math. de Kharkow*), IV.

R. LIOUVILLE. — *Sur le mouvement d'un corps solide pesant suspendu par un de ses points* (*Acta Math.*, t. XX, année 1897).

MLODZEIEWSKI. — *Sur un cas du mouvement d'un corps solide pesant autour d'un point fixe* (*Soc. Math. de Moscou*, t. XVIII).

NEKRASSOW. — *Sur le problème du mouvement d'un corps solide pesant autour d'un point fixe* (*S. M. de Moscou*, t. XVI).

SOUSLOW. — *Sur la rotation d'un solide pesant autour d'un pôle fixe* (Cas de Mme Kowalewski). (*Travaux de la Section des Sciences physiques O. L. E.*, VII).

Digitized by Google

Digitized by Google

SUR

L'INTÉGRALE DES ÉQUATIONS DES PETITS MOUVEMENTS

D'UN SOLIDE ISOTROPE

Par P. DUHEM,

PROFESSEUR DE PHYSIQUE THÉORIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

Clebsch(1) a mis sous une forme remarquable les fonctions qui intègrent les équations des petits mouvements des solides isotropes. G. Kirchhoff(2) a montré l'importance de l'intégrale de Clebsch. Malheureusement, la démonstration donnée par Clebsch peut laisser place à quelques doutes. Il nous a semblé que la démonstration suivante, dont nous avons fait usage dans notre enseignement de la Faculté des sciences de Bordeaux, était à la fois rigoureuse et simple. Nous y avons joint une remarque qui complète ce théorème.

I

Si l'on pose

$$\theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}, \tag{1}$$

$$\begin{cases} p = \dfrac{\partial w}{\partial y} - \dfrac{\partial v}{\partial z}, \\ q = \dfrac{\partial u}{\partial z} - \dfrac{\partial w}{\partial x}, \\ r = \dfrac{\partial v}{\partial x} - \dfrac{\partial u}{\partial y}, \end{cases} \tag{2}$$

(1) Clebsch, *Ueber die Reflexion an einer Kugelfläche* (*Journal de Borchardt*, t. LXI, 1863).

(2) G. Kirchhoff, *Vorlesungen über mathematische Physik; Optik.*

Digitized by Google

les équations des petits mouvements d'un corps isotrope peuvent s'écrire :

$$(3)\qquad \begin{cases} (\lambda+2\mu)\dfrac{\partial\theta}{\partial x}+\mu\left(\dfrac{\partial q}{\partial z}-\dfrac{\partial r}{\partial y}\right)-\rho\dfrac{\partial^2 u}{\partial t^2}=0, \\ (\lambda+2\mu)\dfrac{\partial\theta}{\partial y}+\mu\left(\dfrac{\partial r}{\partial x}-\dfrac{\partial p}{\partial z}\right)-\rho\dfrac{\partial^2 v}{\partial t^2}=0, \\ (\lambda+2\mu)\dfrac{\partial\theta}{\partial z}+\mu\left(\dfrac{\partial p}{\partial y}-\dfrac{\partial q}{\partial x}\right)-\rho\dfrac{\partial^2 w}{\partial t^2}=0. \end{cases}$$

Différentions la première de ces égalités (3) par rapport à x, la seconde par rapport à y, la troisième par rapport à z et ajoutons membre à membre les résultats obtenus, en tenant compte des égalités (2) ; nous trouvons l'égalité

$$(4)\qquad (\lambda+2\mu)\Delta\theta-\rho\frac{\partial^2\theta}{\partial t^2}=0.$$

Différentions la seconde égalité (3) par rapport à z, la troisième par rapport à y, et retranchons membre à membre les résultats obtenus, en tenant compte des égalités (2) ; nous trouvons l'égalité

$$\mu\left[\frac{\partial^2 p}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 p}{\partial z^2}-\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial q}{\partial y}+\frac{\partial r}{\partial z}\right)\right]-\rho\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}=0.$$

Mais les égalités (2) donnent l'identité

$$(5)\qquad \frac{\partial p}{\partial x}+\frac{\partial q}{\partial y}+\frac{\partial r}{\partial z}=0,$$

en sorte que l'égalité précédente devient la première des égalités

$$(6)\qquad \begin{cases} \mu\Delta p-\rho\dfrac{\partial^2 p}{\partial t^2}=0, \\ \mu\Delta q-\rho\dfrac{\partial^2 q}{\partial t^2}=0, \\ \mu\Delta r-\rho\dfrac{\partial^2 r}{\partial t^2}=0. \end{cases}$$

Les deux autres se démontrent d'une manière analogue.

Digitized by Google

II

Soient u, v, w trois fonctions données, avec les conditions voulues de continuité, dans un certain espace. Prenons trois fonctions U, V, W définies par les égalités

$$\Delta U = u, \qquad \Delta V = v, \qquad \Delta W = w. \tag{7}$$

Chacune de ces fonctions U, V, W est définie à une fonction harmonique près dans l'espace considéré.

Mais on a identiquement

$$\Delta U = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial z}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial U}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial y}\right).$$

Si donc nous posons

$$\Theta_0 = \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial z}, \tag{8}$$

$$\begin{cases} P_0 = \dfrac{\partial W}{\partial y} - \dfrac{\partial V}{\partial z}, \\ Q_0 = \dfrac{\partial U}{\partial z} - \dfrac{\partial W}{\partial x}, \\ R_0 = \dfrac{\partial V}{\partial x} - \dfrac{\partial U}{\partial y}, \end{cases} \tag{9}$$

égalités qui donnent

$$\frac{\partial P_0}{\partial x} + \frac{\partial Q_0}{\partial y} + \frac{\partial R_0}{\partial z} = 0, \tag{10}$$

la première des égalités (7) devient

$$\begin{cases} u = \dfrac{\partial \Theta_0}{\partial x} + \dfrac{\partial Q_0}{\partial z} - \dfrac{\partial R_0}{\partial y}, \\ v = \dfrac{\partial \Theta_0}{\partial y} + \dfrac{\partial R_0}{\partial x} - \dfrac{\partial P_0}{\partial z}, \\ w = \dfrac{\partial \Theta_0}{\partial z} + \dfrac{\partial P_0}{\partial y} - \dfrac{\partial Q_0}{\partial x}. \end{cases} \tag{11}$$

Digitized by Google

Les deux autres se démontrent d'une manière analogue.

Ainsi, *étant données trois fonctions quelconques* u, v, w, *on peut d'une infinité de manières trouver quatre fonctions* θ_0, P_0, Q_0, R_0, *liées par la relation* (10), *telles que l'on ait les égalités* (11).

Supposons que les quatre fonctions θ_0, P_0, Q_0, R_0, soient harmoniques :

$$(12)\qquad \begin{cases} \Delta\theta_0 = 0, \\ \Delta P_0 = 0, \quad \Delta Q_0 = 0, \quad \Delta R_0 = 0. \end{cases}$$

Les égalités (11) fournissent sans peine, en tenant compte des égalités (10) et (12), les relations

$$(13)\qquad \theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0,$$

$$(14)\qquad \begin{cases} p = \dfrac{\partial w}{\partial y} - \dfrac{\partial v}{\partial z} = 0, \\ q = \dfrac{\partial u}{\partial z} - \dfrac{\partial w}{\partial x} = 0, \\ r = \dfrac{\partial v}{\partial x} - \dfrac{\partial u}{\partial y} = 0. \end{cases}$$

Les égalités (14) nous enseignent qu'il existe une fonction $\varphi(x, y, z, t)$ telle que l'on ait

$$(15)\qquad \begin{cases} u = -\dfrac{\partial \varphi}{\partial x}, \\ v = -\dfrac{\partial \varphi}{\partial y}, \\ w = -\dfrac{\partial \varphi}{\partial z}. \end{cases}$$

L'égalité (13) nous enseigne alors que cette fonction φ est une fonction harmonique

$$(16)\qquad \Delta\varphi = 0.$$

Digitized by Google

III

Prenons une intégrale quelconque (u, v, w) des équations des petits mouvements d'un corps isotrope et, par la méthode indiquée au paragraphe II, mettons-la sous la forme (11).

Les égalités (1), (2), (7), (8) et (9) donnent sans peine

$$\theta = \Delta\Theta_0, \tag{17}$$

$$p = \Delta P_0, \qquad q = \Delta Q_0, \qquad r = \Delta R_0. \tag{18}$$

Moyennant ces égalités (17) et (18), les équations (4) et (6) deviennent

$$\Delta\left[(\lambda + 2\mu)\Delta\Theta_0 - \rho\frac{\partial^2\Theta_0}{\partial t^2}\right] = 0,$$

$$\Delta\left[\mu\Delta P_0 - \rho\frac{\partial^2 P_0}{\partial t^2}\right] = 0,$$

$$\Delta\left[\mu\Delta Q_0 - \rho\frac{\partial^2 Q_0}{\partial t^2}\right] = 0,$$

$$\Delta\left[\mu\Delta R_0 - \rho\frac{\partial^2 R_0}{\partial t^2}\right] = 0.$$

ou bien

$$(\lambda + 2\mu)\Delta\Theta_0 - \rho\frac{\partial^2\Theta_0}{\partial t^2} = \psi, \tag{19}$$

$$\begin{cases} \mu\Delta P_0 - \rho\dfrac{\partial^2 P_0}{\partial t^2} = f, \\ \mu\Delta Q_0 - \rho\dfrac{\partial^2 Q_0}{\partial t^2} = g, \\ \mu\Delta R_0 - \rho\dfrac{\partial^2 R_0}{\partial t^2} = h, \end{cases} \tag{20}$$

ψ, f, g, h étant quatre fonctions harmoniques dont les trois dernières vérifient en vertu des égalités (20) et de l'identité (10), l'égalité

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial g}{\partial y} + \frac{\partial h}{\partial z} = 0. \tag{21}$$

Digitized by Google

Posons

$$\Psi = \frac{1}{\rho}\int_0^t\int_0^t \psi\, dt\, dt,$$
$$F = \frac{1}{\rho}\int_0^t\int_0^t f\, dt\, dt,$$
$$G = \frac{1}{\rho}\int_0^t\int_0^t g\, dt\, dt,$$
$$H = \frac{1}{\rho}\int_0^t\int_0^t h\, dt\, dt.$$

Il est clair :

1° Que les quatre fonctions Ψ, F, G, H, sont harmoniques :

$$\text{(22)}\qquad \begin{cases} \Delta\Psi = 0, \\ \Delta F = 0, \quad \Delta G = 0, \quad \Delta H = 0; \end{cases}$$

2° Que l'on a, en vertu de l'égalité (21),

$$\text{(23)}\qquad \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial G}{\partial y} + \frac{\partial H}{\partial z} = 0;$$

3° Que l'on a

$$\psi = \rho\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2}, \qquad f = \rho\frac{\partial^2 F}{\partial t^2}, \qquad g = \rho\frac{\partial^2 G}{\partial t^2}, \qquad h = \rho\frac{\partial^2 H}{\partial t^2}.$$

Si donc on pose

$$\text{(24)}\qquad \begin{cases} \Theta_1 = \Theta_0 + \Psi, \\ P = P_0 + F, \quad Q = Q_0 + G, \quad R = R_0 + H, \end{cases}$$

égalités qui, jointes aux égalités (10) et (23), donneront

$$\text{(25)}\qquad \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z} = 0,$$

les équations (19) et (20) deviennent

$$\text{(26)}\qquad (\lambda + 2\mu)\Delta\Theta_1 - \rho\frac{\partial^2\Theta_1}{\partial t^2} = 0,$$

$$\text{(27)}\qquad \begin{cases} \mu\Delta P - \rho\dfrac{\partial^2 P}{\partial t^2} = 0, \\ \mu\Delta Q - \rho\dfrac{\partial^2 Q}{\partial t^2} = 0, \\ \mu\Delta R - \rho\dfrac{\partial^2 R}{\partial t^2} = 0, \end{cases}$$

Digitized by Google

En même temps, en vertu des égalités (24), les égalités (11) deviendront

$$(28)\qquad \begin{cases} u = \dfrac{\partial \Theta_1}{\partial x} + \dfrac{\partial Q}{\partial z} - \dfrac{\partial R}{\partial y} + u', \\ v = \dfrac{\partial \Theta_1}{\partial y} + \dfrac{\partial R}{\partial x} - \dfrac{\partial P}{\partial z} + v', \\ w = \dfrac{\partial \Theta_1}{\partial z} + \dfrac{\partial P}{\partial y} - \dfrac{\partial Q}{\partial x} + w', \end{cases}$$

avec

$$\begin{aligned} u' &= -\left[\frac{\partial \Psi}{\partial x} + \frac{\partial G}{\partial z} - \frac{\partial H}{\partial y}\right], \\ v' &= -\left[\frac{\partial \Psi}{\partial y} + \frac{\partial H}{\partial x} - \frac{\partial F}{\partial z}\right], \\ w' &= -\left[\frac{\partial \Psi}{\partial z} + \frac{\partial F}{\partial y} - \frac{\partial G}{\partial x}\right]. \end{aligned}$$

Jointes aux égalités (22) et (23) et au lemme démontré à la fin du paragraphe II, ces équations nous enseignent qu'il existe une fonction harmonique Φ

$$(29)\qquad \Delta\Phi = 0,$$

telle que l'on ait

$$u' = \frac{\partial \Phi}{\partial x}, \qquad v' = \frac{\partial \Phi}{\partial y}, \qquad w' = \frac{\partial \Phi}{\partial z}.$$

Les égalités (28) deviennent alors

$$(30)\qquad \begin{cases} u = \dfrac{\partial \Phi}{\partial x} + \dfrac{\partial \Theta_1}{\partial x} + \dfrac{\partial Q}{\partial z} - \dfrac{\partial R}{\partial y}, \\ v = \dfrac{\partial \Phi}{\partial y} + \dfrac{\partial \Theta_1}{\partial y} + \dfrac{\partial R}{\partial x} - \dfrac{\partial P}{\partial z}, \\ w = \dfrac{\partial \Phi}{\partial z} + \dfrac{\partial \Theta_1}{\partial z} + \dfrac{\partial P}{\partial y} - \dfrac{\partial Q}{\partial x}. \end{cases}$$

Ces expressions de u, v, w doivent vérifier les égalités (31). Si nous substituons ces expressions dans les équations (3),

Digitized by Google

en tenant compte des égalités (25), (26), (27) et (29), nous trouvons

$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2}=0, \qquad \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2}=0, \qquad \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2}=0$$

ou

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2}=\zeta(t).$$

Posons

$$\frac{d^2Z(t)}{dt^2}=\zeta(t)$$

et nous aurons

$$\Phi(x,y,z,t)=Z(t)+A(x,y,z)\,t+B(x,y,z). \tag{31}$$

D'ailleurs, l'égalité (29) exige que l'on ait

$$\begin{cases} \Delta A(x,y,z)=0, \\ \Delta B(x,y,z)=0. \end{cases} \tag{32}$$

Posons

$$\theta(x,y,z,t)=\theta_1(x,y,z,t)+A(x,y,z)\,t+B(x,y,z). \tag{33}$$

En vertu des égalités (26) et (32), cette fonction vérifiera l'équation

$$(\lambda+2\mu)\Delta\theta-\rho\frac{\partial^2\theta}{\partial t^2}=0, \tag{34}$$

tandis qu'en vertu des égalités (30), (31) et (32), on a

$$\begin{cases} u=\dfrac{\partial\theta}{\partial x}+\dfrac{\partial Q}{\partial z}-\dfrac{\partial R}{\partial y}, \\ v=\dfrac{\partial\theta}{\partial y}+\dfrac{\partial R}{\partial x}-\dfrac{\partial P}{\partial z}, \\ w=\dfrac{\partial\theta}{\partial z}+\dfrac{\partial P}{\partial y}-\dfrac{\partial Q}{\partial x}. \end{cases} \tag{35}$$

Ces formules (35), *où* θ *est une intégrale quelconque de l'équation*

$$(\lambda+2\mu)\Delta\theta-\rho\frac{\partial^2\theta}{\partial t^2}=0$$

Digitized by Google

et où P, Q, R *sont trois intégrales de l'équation*

$$\mu\Delta\varpi - \rho\frac{\partial^2\varpi}{\partial t^2} = 0$$

liées entre elles par la relation

$$\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z} = 0$$

fournissent l'intégrale générale des équations des petits mouvements d'un solide isotrope.

C'est le théorème de Clebsch.

IV

Il est parfois peu commode d'introduire la condition que les trois fonctions P, Q, R sont liées par la relation

$$\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z} = 0. \tag{25}$$

On peut faire disparaître cette condition en s'appuyant sur certains lemmes que nous allons établir.

Le premier de ces lemmes est dû à Jacobi et a déjà été employé par divers auteurs, notamment par Betti, dans son livre sur la théorie du potentiel; il consiste en ceci :

Si trois fonctions P, Q, R vérifient l'égalité (25), on peut trouver deux fonctions m, n, telles que l'on ait

$$\begin{cases} P = \dfrac{\partial m}{\partial y}\dfrac{\partial n}{\partial z} - \dfrac{\partial m}{\partial z}\dfrac{\partial n}{\partial y}, \\ Q = \dfrac{\partial m}{\partial z}\dfrac{\partial n}{\partial x} - \dfrac{\partial m}{\partial x}\dfrac{\partial n}{\partial z}, \\ R = \dfrac{\partial m}{\partial x}\dfrac{\partial n}{\partial y} - \dfrac{\partial m}{\partial y}\dfrac{\partial n}{\partial x}. \end{cases}$$

Digitized by Google

Si l'on pose

$$A = m\frac{\partial n}{\partial x},$$
$$B = m\frac{\partial n}{\partial y},$$
$$C = m\frac{\partial n}{\partial z},$$

les égalités précédentes deviennent

$$(36)\qquad \begin{cases} P = \dfrac{\partial C}{\partial y} - \dfrac{\partial B}{\partial z}, \\ Q = \dfrac{\partial A}{\partial z} - \dfrac{\partial C}{\partial x}, \\ R = \dfrac{\partial B}{\partial x} - \dfrac{\partial A}{\partial y}. \end{cases}$$

Donc, *si trois fonctions* P, Q, R *vérifient l'identité* (25), *on peut toujours trouver trois autres fonctions* A, B, C, *au moyen desquelles* P, Q, R *s'expriment par les relations* (36).

Réciproquement, si l'on se donne trois fonctions A, B, C, *les trois fonctions* P, Q, R, *formées par les relations* (36), *vérifient l'égalité* (25).

Pour démontrer notre second lemme, considérons un espace E dont (ξ, η, ζ) est un point courant et $d\varpi$ un élément de volume entourant ce point; soit (x, y, z) un point *extérieur* à cet espace; désignons par r la distance du point (x, y, z) au point (ξ, η, ζ); soit $f(\xi, \eta, \zeta, \tau)$ une fonction finie et continue de ξ, η, ζ et d'une quatrième variable τ; soit enfin a une constante réelle; posons

$$(37)\qquad V(x, y, z, t) = \int_E \frac{f\left(\xi, \eta, \zeta, t - \frac{r}{a}\right)}{r}\, d\varpi.$$

Nous trouvons sans peine que l'on a

$$a^2 \Delta V(x, y, z, t) - \frac{\partial^2 V(x, y, z, t)}{\partial t^2} = 0.$$

Digitized by Google

Si, au contraire, le point (x, y, z) est intérieur à l'espace E, nous trouvons par des méthodes usuelles que l'on a

$$(38)\quad a^2\Delta V(x, y, z, t) = \frac{\partial^2 V(x, y, z, t)}{\partial t^2} = -4\pi a^2 f(x, y, z, t).$$

Ceci nous montre qu'*étant donnée une fonction* $\varphi(x, y, z, t)$, *finie et continue dans un certain espace, on peut former une autre fonction* V (x, y, z, t) *vérifiant, dans le même espace l'équation*

$$\mu\Delta V - \rho\frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = \varphi,$$

où μ *et* ρ *ont des valeurs positives;* il suffit de faire, dans l'égalité (37),

$$a = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}},$$

$$f(x, y, z, t) = -\frac{\varphi(x, y, z, t)}{4\pi\mu}.$$

V

Ces lemmes posés, cherchons la forme générale de trois intégrales P, Q, R de l'équation

$$\mu\Delta\varpi - \rho\frac{\partial^2\varpi}{\partial t^2} = 0,$$

assujetties à vérifier l'identité (25).

La forme générale des fonctions P, Q, R, qui vérifient l'identité (25), est donnée par les relations (36); exprimons qu'elles intègrent l'équation aux dérivées partielles donnée; nous trouvons

$$\frac{\partial}{\partial y}\left[\mu\Delta C - \rho\frac{\partial^2 C}{\partial t^2}\right] - \frac{\partial}{\partial z}\left[\mu\Delta B - \rho\frac{\partial^2 B}{\partial t^2}\right] = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial z}\left[\mu\Delta A - \rho\frac{\partial^2 A}{\partial t^2}\right] - \frac{\partial}{\partial x}\left[\mu\Delta C - \rho\frac{\partial^2 C}{\partial t^2}\right] = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[\mu\Delta B - \rho\frac{\partial^2 B}{\partial t^2}\right] - \frac{\partial}{\partial y}\left[\mu\Delta A - \rho\frac{\partial^2 A}{\partial t^2}\right] = 0.$$

Digitized by Google

Ces égalités équivalent à la proposition suivante : il existe une fonction $\varphi(x, y, z, t)$ telle que l'on ait

$$\mu\Delta A - \rho\frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = -\frac{\partial\varphi}{\partial x},$$
$$\mu\Delta B - \rho\frac{\partial^2 B}{\partial t^2} = -\frac{\partial\varphi}{\partial y},$$
$$\mu\Delta C - \rho\frac{\partial^2 C}{\partial t^2} = -\frac{\partial\varphi}{\partial z}.$$

Prenons, ce que nous savons être possible, une fonction $V(x, y, z, t)$ telle que

$$\mu\Delta V - \rho\frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = \varphi$$

et la proposition précédente pourra s'énoncer ainsi :

Il existe une fonction $V(x, y, z, t)$ telle que les fonctions

$$(40)\qquad \begin{cases} \alpha = A + \dfrac{\partial V}{\partial x}, \\ \beta = B + \dfrac{\partial V}{\partial y}, \\ \gamma = C + \dfrac{\partial V}{\partial z}. \end{cases}$$

soient trois intégrales de l'équation

$$\mu\Delta\varpi - \rho\frac{\partial^2\varpi}{\partial t^2} = 0.$$

Les égalités (40), rapprochées des égalités (36), montrent que *les fonctions* P, Q, R *que nous considérons peuvent toujours se mettre sous la forme*

$$(41)\qquad \begin{cases} P = \dfrac{\partial\gamma}{\partial y} - \dfrac{\partial\beta}{\partial z}, \\ Q = \dfrac{\partial\alpha}{\partial z} - \dfrac{\partial\gamma}{\partial x}, \\ R = \dfrac{\partial\beta}{\partial x} - \dfrac{\partial\alpha}{\partial y}, \end{cases}$$

Digitized by Google

α, β, γ étant trois intégrales de l'équation

$$\mu\Delta\varpi - \rho\frac{\partial^2\varpi}{\partial t^2} = 0.$$

Réciproquement, si α, β, γ, désignent trois intégrales quelconques de cette équation, les fonctions P, Q, R, *données par les égalités* (41) *intègrent la même équation et vérifient en outre l'identité*

$$\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z} = 0. \tag{25}$$

Rapprochée du théorème de Clebsch, cette proposition fournit le théorème suivant :

On obtient la forme générale des fonctions u, v, w, qui intègrent les équations des petits mouvements des corps isotropes, si l'on pose

$$\left\{\begin{aligned} u &= \frac{\partial\Theta}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial z} - \frac{\partial\gamma}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial\beta}{\partial x} - \frac{\partial\alpha}{\partial y}\right),\\ v &= \frac{\partial\Theta}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\beta}{\partial x} - \frac{\partial\alpha}{\partial y}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial y} - \frac{\partial\beta}{\partial z}\right),\\ w &= \frac{\partial\Theta}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial y} - \frac{\partial\beta}{\partial z}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial z} - \frac{\partial\gamma}{\partial x}\right), \end{aligned}\right. \tag{42}$$

où Θ est une intégrale quelconque de l'équation

$$(\lambda + 2\mu)\Delta\Theta - \rho\frac{\partial^2\Theta}{\partial t^2} = 0$$

et α, β, γ, trois intégrales quelconques de l'équation

$$\mu\Delta\varpi - \rho\frac{\partial^2\varpi}{\partial t^2} = 0.$$

Les égalités (42) peuvent encore se mettre sous la forme :

$$\left\{\begin{aligned} u &= \frac{\partial\Theta}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial x} + \frac{\partial\beta}{\partial y} + \frac{\partial\gamma}{\partial z}\right) + \Delta\alpha,\\ v &= \frac{\partial\Theta}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial x} + \frac{\partial\beta}{\partial y} + \frac{\partial\gamma}{\partial z}\right) + \Delta\beta,\\ w &= \frac{\partial\Theta}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial x} + \frac{\partial\beta}{\partial y} + \frac{\partial\gamma}{\partial z}\right) + \Delta\gamma. \end{aligned}\right. \tag{43}$$

Digitized by Google

Digitized by Google

SUR LES ISOTHERMES

D'UN

MÉLANGE DE DEUX GAZ

ET SUR UNE

EXTENSION DU THÉORÈME DE MAXWELL

Par P. DUHEM

Dans la séance du 8 décembre 1898, M. Caubet a communiqué à la Société les résultats d'une détermination très précise des isothermes d'un mélange d'anhydride carbonique et de chlorure de méthyle, mélange déjà étudié par M. J.-P. Kuenen, dans le but de vérifier les importantes théories de M. van der Waals. Je désire communiquer ici quelques propositions touchant ces isothermes.

Prenons pour abscisse le volume v occupé par l'unité de masse du système, de concentration totale x, et pour ordonnée la pression p.

Deux régions sont à distinguer dans le système : en l'une, le système est homogène en l'un des états de liquide, de vapeur ou de gaz; en l'autre, le système est hétérogène, il se trouve en partie à l'état liquide, en partie à l'état de vapeur. Dans la première région, v est le volume spécifique du fluide homogène; dans la seconde région, v est le volume spécifique moyen du système hétérogène.

Les deux régions sont séparées l'une de l'autre par une courbe LCV (*fig.* 1), souvent nommée *courbe de condensation*.

Certaines isothermes ne rencontrent jamais la courbe LCV;

Digitized by Google

le long de ces isothermes, le système demeure constamment homogène.

D'autres isothermes rencontrent en deux points la courbe LCV; la partie d'une telle isotherme qui se trouve entre les deux points d'intersection représente des états hétérogènes du système, tandis que les parties situées hors de ces deux points représentent des états homogènes; l'isotherme change

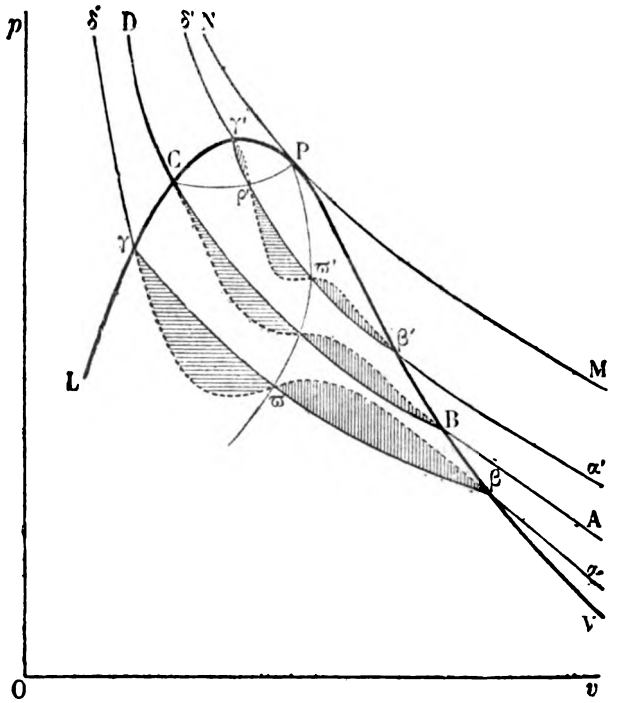


FIG. 1.

donc de caractère analytique en chacun des deux points de rencontre avec la courbe LCV; ces points sont, en général, des points anguleux.

Ces points sont de diverses catégories.

Prenons l'isotherme $\alpha\beta\gamma\delta$ relative à une température suffisamment basse et suivons-la de droite à gauche, partant en

Digitized by Google

faisant décroître le volume spécifique v; la pression croît constamment, en vertu de la loi du déplacement isothermique de l'équilibre, en sorte que l'isotherme monte sans cesse de droite à gauche.

La partie $\alpha\beta$, qui se trouve à droite de la ligne LCV, représente des états où le système est une vapeur homogène; au moment où le point figuratif traverse en β la ligne LCV, la première goutte de liquide apparaît; la masse du liquide augmente ensuite et, au moment où l'isotherme rencontre de nouveau, en γ, la ligne LCV, la dernière bulle de vapeur disparaît; le long de la partie $\gamma\delta$ de l'isotherme, le système est à l'état de liquide homogène.

Prenons, au contraire, une isotherme relative à une température supérieure à une certaine limite Θ, par exemple l'isotherme $\alpha'\beta'\gamma'\delta'$, et suivons-la comme la précédente; le long de la portion $\alpha'\beta'$, le système est encore à l'état de vapeur homogène; en β', la première goutte de liquide apparaît; lorsque l'on suit la partie $\beta'\gamma'$ de l'isotherme, la masse de liquide contenue dans le système augmente, passe par un maximum, puis diminue par *condensation rétrograde;* au moment où le point figuratif traverse une seconde fois, en γ', la ligne LCV, la dernière goutte de liquide disparaît; le long de la portion $\gamma'\delta'$, le système est à l'état de vapeur homogène.

Ces deux isothermes sont séparées par l'*isotherme critique* ABCD relative à la *température critique* Θ; au voisinage du *point critique* C, les propriétés du liquide et de la vapeur diffèrent infiniment peu.

Lorsque la température atteint une certaine limite, supérieure à Θ, l'isotherme MPN est tangente au point P à la ligne de condensation LCV; les isothermes qui se rapportent à des températures supérieures à cette limite ne rencontrent plus la ligne LCV.

Soient $U(x, p, T)$ le volume spécifique d'une vapeur de concentration x et $u(x, p, T)$ le volume spécifique d'un liquide de concentration x.

Digitized by Google

Lorsque le système est en un état hétérogène de concentration *moyenne* x, l'unité de masse de ce système est partagé en une masse M de vapeur de concentration S et une masse m de liquide de concentration s; M, m, S, s, sont des fonctions de x, p, T; en outre, on a

$$\mathrm{M} + m = 1. \tag{1}$$

Le volume spécifique *moyen* du système en cet état, $\mathfrak{U}(x, p, \mathrm{T})$, a pour valeur

$$\mathfrak{U}(x, p, \mathrm{T}) = \mathrm{M}\,\mathrm{U}(\mathrm{S}, p, \mathrm{T}) + m u(s, p, \mathrm{T}). \tag{2}$$

Nous déduisons de là, en vertu de l'équation (1),

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathfrak{U}(x,p,\mathrm{T})}{\partial p} = {} & \mathrm{M}\left[\frac{\partial \mathrm{U}(\mathrm{S},p,\mathrm{T})}{\partial p} + \frac{\partial \mathrm{U}(\mathrm{S},p,\mathrm{T})}{\partial \mathrm{S}}\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial p}\right] \\ & + m\left[\frac{\partial u(s,p,\mathrm{T})}{\partial p} + \frac{\partial u(s,p,\mathrm{T})}{\partial \mathrm{S}}\frac{\partial s}{\partial p}\right] \\ & + \left[\mathrm{U}(\mathrm{S},p,\mathrm{T}) - u(s,p,\mathrm{T})\right]\frac{\partial \mathrm{M}}{\partial p}.\end{aligned} \tag{3}$$

Considérons, en particulier, un point intérieur à la courbe LCV et infiniment voisin du point critique C. En ce point, la vapeur et le liquide en contact ont des propriétés infiniment peu différentes; on a donc sensiblement

$$\begin{aligned}\mathrm{S} &= s = x, \\ \mathrm{U}(\mathrm{S},p,\mathrm{T}) &= u(s,p,\mathrm{T}), \\ \frac{\partial \mathrm{U}(\mathrm{S},p,\mathrm{T})}{\partial p} &= \frac{\partial u(s,p,\mathrm{T})}{\partial p}, \\ \frac{\partial \mathrm{U}(\mathrm{S},p,\mathrm{T})}{\partial \mathrm{S}} &= \frac{\partial u(s,p,\mathrm{T})}{\partial s}.\end{aligned}$$

D'autre part, en vertu de la forme de la surface $\mathfrak{S}$, on a

$$\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial p} = -\frac{\partial s}{\partial p}.$$

Digitized by Google

On a donc, au voisinage du point C,

$$\frac{\partial \mathfrak{U}(x,p,T)}{\partial p} = \frac{\partial U(x,p,T)}{\partial p} = \frac{\partial u(x,p,T)}{\partial p}.$$

Au point critique C, *l'isotherme* BC, *relative aux états hétérogènes du fluide, et l'isotherme* CD, *relative aux états homogènes, ont la même tangente.*

Cette proposition peut encore s'énoncer ainsi :

Prenons, sur la ligne de condensation LCV, *un point variable et, en ce point, calculons l'excès du coefficient angulaire de la tangente à l'isotherme des états hétérogènes, sur le coefficient angulaire de la tangente à l'isotherme des états homogènes; cet excès change de signe au moment où le point variable passe par le point critique* C.

Soient G(x, U, T), g (x, u, T), les potentiels thermodynamiques internes de l'unité de masse de vapeur et de l'unité de masse de liquide.

L'isotherme relative à la température T du mélange de concentration x, pris à l'état de vapeur homogène, est représentée par l'équation :

$$\frac{\partial G(x,U,T)}{\partial U} = -p. \tag{4}$$

L'isotherme relative à la température T du mélange de concentration x, pris à l'état de liquide homogène, est représentée par l'équation

$$\frac{\partial g(x,u,T)}{\partial u} = -p. \tag{4bis}$$

Les fonctions G(x, U, T), g (x, u, T), ne sont pas des fonctions analytiques distinctes; elles sont des parties d'une fonction analytique uniforme $\gamma(x, v, T)$, définie pour toute valeur concevable de x, v, T. Pour une valeur donnée de x et pour une valeur donnée de T, l'équation

$$\frac{\partial \gamma(x,v,T)}{\partial v} = -p \tag{4ter}$$

Digitized by Google

représente une ligne dont toute portion extérieure à la ligne LCV coïncide avec l'une des isothermes (4) ou (4^{bis}).

A l'intérieur de la ligne LCV, cette courbe continue à être analytiquement définie; mais elle n'a plus aucun sens physique; elle est l'*isotherme relative à l'état homogène idéal de James Thomson*, ou *isotherme théorique*.

Le théorème précédemment démontré peut, visiblement s'énoncer ainsi :

Entre leur point commun de départ et leur point commun d'arrivée sur la ligne de condensation, l'isotherme théorique et l'isotherme pratique, relatives à une même température T, *peuvent avoir un certain nombre de points de rencontre; ce nombre varie d'une unité lorsque la température* T *traverse la température critique* $\Theta(x)$ *du mélange considéré.*

M. Blümcke (1) a énoncé le théorème suivant :

Entre l'isotherme théorique et l'isotherme pratique est comprise une aire qui, comptée selon les conventions du calcul intégral, est égale à 0.

M. Blümcke a été conduit à ce théorème par des considérations semblables à celles qui ont donné à Maxwell et à Clausius, dans l'étude d'un fluide unique, un théorème analogue; ces considérations peu rigoureuses peuvent être remplacées par le raisonnement suivant :

Il s'agit de prouver que l'intégrale $\int p\,dv$, prise entre les deux rencontres 0 et 1 de l'isotherme avec la ligne LCV, a la même valeur, qu'on la prenne le long de l'isotherme théorique ou le long de l'isotherme pratique.

Le long de l'isotherme théorique, on a, en vertu de l'égalité (4^{ter}),

$$(5)\qquad \int p\,dv = -\int \frac{\partial \gamma(x, v, T)}{\partial v}\,dv = \gamma(x, v_0, T) - \gamma(x, v_1, T).$$

(1) Ad. Blümcke, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd VI, p. 153; 1890.

Digitized by Google

Le long de l'isotherme pratique, on a $dv = \frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial p} dp$, $\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial p}$ étant donné par l'égalité (3); d'autre part, on a, à chaque instant,

$$\frac{\partial G(U,S,T)}{\partial U} = \frac{\partial g(u,s,T)}{\partial u} = -p. \tag{6}$$

On peut donc écrire, le long de l'isotherme pratique,

$$\begin{aligned}\int p\,dv = &-\int M \frac{\partial G(U,S,T)}{\partial U} dU - \int m \frac{\partial g(u,s,T)}{\partial u} du \\ &- \int U \frac{\partial G(U,S,T)}{\partial U} dM - \int u \frac{\partial g(u,s,T)}{\partial u} dm.\end{aligned} \tag{7}$$

Soit $\Phi(S, p, T)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de masse d'une vapeur de concentration S, sous la pression constante p, à la température T; soit $\varphi(s, p, T)$, le potentiel thermodynamique de l'unité de masse de liquide, sous la même pression constante, à la même température. On a, par définition,

$$\begin{cases} \Phi(S,p,T) = G(S,U,T) + pU, \\ \varphi(s,p,T) = g(s,u,T) + pu \end{cases} \tag{8}$$

ou bien, en vertu des égalités (6),

$$\Phi(S,p,T) = G(S,U,T) - \frac{\partial G(S,U,T)}{\partial U} U,$$

$$\varphi(s,p,T) = g(s,u,T) - \frac{\partial g(s,u,T)}{\partial u} u.$$

Moyennant ces dernières égalités, l'égalité (7) devient

$$\begin{aligned}\int p\,dv = &-\int d\left[M G(S,U,T) + m g(s,u,T) \right] \\ &+ \int \left[\Phi(S,p,T)\,dm + \varphi(s,u,T)\,dm \right] \\ &+ \int \left[M \frac{\partial G(S,U,T)}{\partial S} dS + m \frac{\partial g(s,U,T)}{\partial s} ds \right].\end{aligned} \tag{9}$$

Digitized by Google

L'unité de masse de vapeur renferme des masses respectives $\frac{1}{1+S}$ et $\frac{S}{1+S}$ des fluides 1 et 2; l'unité de masse de liquide renferme des masses respectives $\frac{1}{1+s}$ et $\frac{s}{1+s}$ des fluides 1 et 2; on a donc, suivant notre notation habituelle,

$$(10)\quad \begin{cases} \Phi(S,p,T) = F_1(S,p,T)\,\frac{1}{1+S} + F_2(S,p,T)\,\frac{S}{1+S}, \\ \varphi(s,p,T) = f_1(s,p,T)\,\frac{1}{1+s} + f_2(s,p,T)\,\frac{s}{1+s}. \end{cases}$$

D'ailleurs, si M_1, M_2, sont les masses de fluides 1 et 2 que renferme la masse M de vapeur; si m_1, m_2, sont les masses des fluides 1 et 2 que renferme la masse m de liquide, on a

$$(11)\quad \begin{cases} M_1 = \frac{M}{1+S}, & m_1 = \frac{m}{1+s}, \\ M_2 = \frac{SM}{1+S}, & m_2 = \frac{sm}{1+s}, \end{cases}$$

égalités d'où l'on tire :

$$(13)\quad \begin{cases} dM_1 = \frac{dM}{1+S} - \frac{M}{(1+S)^2}\,dS, \\ dM_2 = \frac{S\,dM}{1+S} + \frac{M}{(1+S)^2}\,dS, \\ dm_1 = \frac{dm}{1+s} - \frac{m}{(1+s)^2}\,ds, \\ dm_2 = \frac{s\,dm}{1+s} + \frac{m}{(1+s)^2}\,ds. \end{cases}$$

Les égalités (10), (11) et (12) donnent :

$$(14)\quad \begin{aligned} &\Phi(S,p,T)\,dM + \varphi(s,p,T)\,dm \\ &= F_1(S,p,T)\,dM_1 + F_2(S,p,T)\,dM_2 \\ &+ f_1(s,p,T)\,dm_1 + f_2(s,p,T)\,dm_2 \\ &+ \frac{F_1(S,p,T) - F_2(S,p,T)}{(1+S)^2}\,M\,dS \\ &+ \frac{f_1(s,p,T) - f_2(s,p,T)}{(1+s)^2}\,m\,ds. \end{aligned}$$

Digitized by Google

D'ailleurs les égalités (10) donnent :

$$\frac{\partial\Phi(S,p,T)}{\partial s}=\frac{1}{1+S}\left[\frac{\partial F_1(S,p,T)}{\partial S}+S\frac{\partial F_2(S,p,T)}{\partial S}\right]-\frac{F_1(S,p,T)-F_2(S,p,T)}{(1+S)^2},$$

$$\frac{\partial\varphi(s,p,T)}{\partial s}=\frac{1}{1+s}\left[\frac{\partial f_1(s,p,T)}{\partial s}+s\frac{\partial f_2(s,p,T)}{\partial s}\right]-\frac{f_1(s,p,T)-f_2(s,p,T)}{(1+s)^2}$$

ou bien, à cause des identités bien connues

$$\frac{\partial F_1(S,p,T)}{\partial S}+S\frac{\partial F_2(S,p,T)}{\partial S}=0,$$

$$\frac{\partial f_1(s,p,T)}{\partial s}+s\frac{\partial f_2(s,p,T)}{\partial s}=0,$$

$$(15)\qquad\begin{cases}\dfrac{\partial\Phi(S,p,T)}{\partial S}=-\dfrac{F_1(S,p,T)-F_2(S,p,T)}{(1+S)^2},\\[2ex]\dfrac{\partial\varphi(s,p,T)}{\partial s}=-\dfrac{f_1(s,p,T)-f_2(s,p,T)}{(1+s)^2}.\end{cases}$$

D'autre part, les égalités (8) donnent :

$$\frac{\partial\Phi(S,p,T)}{\partial S}=\frac{\partial G(SU,T)}{\partial S}+\left[\frac{\partial G(S,U,T)}{\partial U}+p\right]\frac{\partial U(S,p,T)}{\partial S},$$

$$\frac{\partial\varphi(s,p,T)}{\partial s}=\frac{\partial g(s,u,T)}{\partial s}+\left[\frac{\partial g(s,u,T)}{\partial u}+p\right]\frac{\partial u(s,p,T)}{\partial s}$$

ou bien, en vertu des égalités (6),

$$(16)\qquad\begin{cases}\dfrac{\partial\Phi(S,p,T)}{\partial S}=\dfrac{\partial G(S,U,T)}{\partial S},\\[2ex]\dfrac{\partial\varphi(s,p,T)}{\partial s}=\dfrac{\partial g(s,u,T)}{\partial s}.\end{cases}$$

Les égalités (14), (15) et (16) donnent :

$$\begin{aligned}&\Phi(S,p,T)\,dM+\varphi(s,p,T)\,dm\\&=F_1(S,p,T)\,dM_1+F_2(S,p,T)\,dM_2\\&+f_1(s,p,T)\,dm_1+f_2(s,p,T)\,dm_2\\&-M\frac{\partial G(S,U,T)}{\partial S}\,dS-m\frac{\partial g(s,u,T)}{\partial s}\,ds.\end{aligned}$$

Digitized by Google

Si l'on remarque d'ailleurs que l'on a

$$dM_1 + dm_1 = 0,$$
$$dM_2 + dm_2 = 0,$$

on voit que l'égalité (9) devient

$$\int p\,dv = -\int d\Big[M G(S, U, T) + m g(s, u, T)\Big] + \int \Big[F_1(S, p, T) - f_1(s, p, T)\Big] dM_1 + \int \Big[F_2(S, p, T) - f_2(s, p, T)\Big] dM_2.$$

D'ailleurs, en tout point de l'isotherme pratique, on a les conditions d'équilibre

$$F_1(S, p, T) = f_1(s, p, T),$$
$$F_2(S, p, T) = f_2(s, p, T).$$

On a donc en définitive, le long de l'isotherme pratique,

$$\int p\,dv = \Big[M G(S, U, T) + m g(s, u, T)\Big]_1^0. \tag{17}$$

Deux cas sont à distinguer :

1er Cas. — La température T est inférieure à la température critique.

Alors, au point 0, on a $M = 0$, $m = 1$, $s = x$;
au point 1, on a $m = 0$, $M = 1$, $S = x$.

L'égalité (17) devient

$$\int p\,dv = g(x, u_0, T) - G(x, U_1, T). \tag{18}$$

2e Cas. — La température T est supérieure à la température critique.

Dans ce cas, au point 0 comme au point 1, on a

$$m = 0, \quad M = 1, \quad S = x.$$

Digitized by Google

L'égalité (17) devient

$$(18^{bis}) \qquad \int p\,dv = G(x, U_0, T) - G(x, U_1, T).$$

Mais dans le cas auquel se rapporte l'égalité (18), on a

$$g(x, u_0, T) = \gamma(x, v_0, T), \qquad G(x, U_1 T) = \gamma(x, v_1, T).$$

Dans le cas auquel se rapporte l'égalité (18 *bis*), on a

$$G(x, U_0, T) = \gamma(x, v_0, T), \qquad G(x, U_1, T) = \gamma(x, v_1, T).$$

Donc, en tous cas, le long de l'isotherme pratique, on a :

$$\int p\,dv = \gamma(x, v_0, T) - \gamma(x, v_1, T).$$

La comparaison de cette égalité avec l'égalité (5) montre que l'intégrale $\int p\,dv$ a la même valeur le long de l'isotherme théorique et le long de l'isotherme pratique, ce qui démontre le théorème de M. Blümcke.

D'après ce théorème, l'isotherme théorique et l'isotherme pratique doivent se rencontrer, au moins en un point, entre leur commun point de départ et leur commun point d'arrivée sur la ligne de condensation LCV.

Considérons, tout d'abord, une température T inférieure à la température critique. Des expériences semblables à celles qu'a instituées M. Caubet nous apprennent qu'au point β, la ligne $\alpha\beta$ prolongée et, partant, l'isotherme théorique, passent au-dessus de l'isotherme pratique, tandis qu'au point γ, la ligne $\delta\gamma$ prolongée et, partant, l'isotherme théorique, passent au-dessous de l'isotherme pratique. L'isotherme théorique et l'isotherme pratique ont donc un nombre impair de points de rencontre; l'hypothèse la plus simple consiste à supposer qu'elles n'en ont qu'un, le point ϖ. Les deux boucles $\beta\varpi$, $\gamma\varpi$ ont alors des aires égales.

Prenons maintenant une température supérieure à la température critique; l'expérience nous montre encore qu'au point β',

Digitized by Google

la ligne $\alpha'\beta'$ prolongée et, partant, l'isotherme théorique, passent au-dessus de l'isotherme pratique; par contre, un théorème précédemment démontré nous enseigne qu'au point γ', la ligne $\delta'\gamma'$ prolongée et, partant, l'isotherme théorique, passent maintenant au-dessus de l'isotherme pratique; l'isotherme théorique et l'isotherme pratique ont donc maintenant un nombre pair et non nul de rencontres; l'hypothèse la plus simple consiste à admettre qu'elles ont deux points de rencontre, ϖ' et ρ'. Les deux boucles $\beta'\varpi'$, $\rho'\gamma'$, qui se trouvent au-dessus de l'isotherme pratique, ont des aires dont la somme est équivalente à l'aire de la boucle $\varpi'\rho'$, située au-dessous de l'isotherme pratique.

L'aire de la boucle $\gamma'\rho'$ est évanouissante lorsque la température surpasse infiniment peu la température critique; lorsque l'isotherme considérée tend vers l'isotherme MPN, les aires des trois boucles sont évanouissantes. Le lieu du point ρ' est une ligne qui joint les deux points C, P et coupe les isothermes pratiques dont la température surpasse la température critique; le lieu des points ϖ', ϖ est une ligne, issue du point C, qui coupe toutes les isothermes pratiques.

Digitized by Google

SUR LES FONDEMENTS

DE LA

THÉORIE DES ENSEMBLES TRANSFINIS

Par G. CANTOR, à Halle-a-S.

(Traduction de F. MAROTTE.)

1er ARTICLE[1]

Hypotheses non fingo.
Neque enim leges intellectui aut rebus damus ad arbitrium nostrum, sed tanquam scribae fideles ab ipsius naturae voce latas et prolatas excipimus et describimus.
Veniet tempus, quo ista quae nunc latent, in lucem dies extrahat et longioris aevi diligentia.

§ 1. — *La notion de puissance ou le nombre cardinal.*

Nous appelons « ensemble » toute réunion M d'objets de notre conception m, déterminés et bien distincts, et que nous nommerons « éléments » de M. Nous écrirons ainsi

$$M = \{m\}. \tag{1}$$

La réunion de plusieurs ensembles M, N, P, ..., qui n'ont aucun élément commun, donne un ensemble qui sera représenté par

$$(M, N, P, \ldots). \tag{2}$$

Les éléments du nouvel ensemble sont ainsi les éléments de M, de N, de P, etc., considérés comme formant un seul tout.

---

[1] Publié dans les *Mathematische Annalen*, Bd XLVI, p. 481-512.

Digitized by Google

Nous dirons qu'un ensemble M_1 est une « partie » de l'ensemble M, si les éléments de M_1 sont aussi des éléments de M.

Si M_2 est une partie de M_1, M_1 une partie de M, M_2 est aussi une partie de M.

A tout ensemble M correspond une « puissance » bien déterminée que nous appelons aussi son « nombre cardinal ».

Nous appelons « puissance » ou « nombre cardinal » de M, *la notion générale que nous déduisons de* M *à l'aide de notre faculté de penser, en faisant abstraction de la nature des différents éléments m et de leur ordre.*

Nous représentons par

$$\overline{\overline{M}} \tag{3}$$

le nombre cardinal ou puissance de M, résultat de ces deux abstractions.

Chaque élément isolé m, abstraction faite de sa nature, est une « unité »; le nombre cardinal $\overline{\overline{M}}$ est donc lui-même un ensemble déterminé d'unités qui se présente comme l'image ou la projection de l'ensemble M dans notre esprit.

Nous disons que deux ensembles M *et* N *sont « équivalents » et nous écrivons*

$$M \sim N \quad \text{ou} \quad N \sim M \tag{4}$$

lorsqu'il est possible de les associer, de telle sorte qu'à chaque élément de l'un d'eux corresponde un et un seul élément de l'autre.

A chaque partie M_1 de M correspond alors une partie déterminée équivalente N_1 de N, et réciproquement.

Si l'on a trouvé une telle loi d'association pour deux ensembles équivalents, on peut (sauf le cas où ceux-ci ne comprendraient qu'un seul élément) en trouver plusieurs autres. Notamment, on peut toujours faire en sorte qu'à un élément déterminé m_0 de M, corresponde un élément déterminé n_0 de N. Car, si la loi d'association primitive ne faisait pas correspondre m_0 et n_0, c'est qu'à l'élément m_0 de M correspondrait

Digitized by Google

l'élément n_1 de N, tandis qu'à l'élément n_0 de N correspondrait l'élément m_1 de M; il suffit donc de modifier la loi d'association de façon que m_0 et n_0 et de même m_1 et n_1 deviennent des éléments correspondants des deux ensembles, et cela sans modifier la correspondance des autres éléments. Nous avons alors atteint notre but.

Un ensemble est équivalent à lui-même

(5) $$M \sim M.$$

Si deux ensembles sont équivalents à un troisième, ils sont équivalents entre eux.

(6) De $M \sim P$ et $N \sim P$ il résulte $M \sim N$.

Il est d'importance capitale que *deux ensembles* M *et* N *ont alors et seulement alors le même nambre cardinal lorsqu'ils sont équivalents.*

(7) De $M \sim N$ résulte $\overline{\overline{M}} = \overline{\overline{N}}$

et

(8) De $\overline{\overline{M}} = \overline{\overline{N}}$ résulte $M \sim N$.

L'équivalence de deux ensembles est aussi la condition nécessaire et suffisante de l'égalité de leurs nombres cardinaux.

En effet, d'après la définition de la puissance donnée plus haut, le nombre cardinal $\overline{\overline{M}}$ reste inaltéré lorsqu'on substitue d'autres objets à un, à plusieurs ou à tous les éléments de M.

Or, si l'on a $M \sim N$, il y a une loi d'association qui réalise une correspondance biuniforme de M et N et fait correspondre à l'élément m de M l'élément n de N. Nous pouvons donc substituer à chaque élément m de M l'élément correspondant n de N et par cette opération transformer M en N sans changer le nombre cardinal. Donc

$$\overline{\overline{M}} = \overline{\overline{N}}.$$

La réciproque de ce théorème résulte de la remarque

Digitized by Google

qu'entre les éléments de M et les diverses unités de son nombre cardinal $\overline{\overline{M}}$ existe une correspondance biuniforme. Car, comme nous l'avons vu, $\overline{\overline{M}}$ résulte de M en ce sens que chaque élément de M devient une unité de $\overline{\overline{M}}$. Nous pouvons donc dire que

$$M \sim \overline{\overline{M}}.$$

De même $N \sim \overline{\overline{N}}$, et comme l'on a $\overline{\overline{M}} = \overline{\overline{N}}$, il en résulte, d'après (6), $M \sim N$.

De la notion de l'équivalence résulte encore immédiatement le théorème suivant :

Si M, N, P, ... *sont des ensembles formés d'éléments tous distincts et si* M', N', P' *sont des ensembles correspondants analogues, les relations*

$$M \sim M' \qquad N \sim N' \qquad P \sim P' \ldots$$

ont pour conséquence

$$(M, N, P, \ldots) \sim (M' N' P' \ldots)$$

§ 2. — *Comparaison des puissances.*

Si les deux ensembles M et N, dont les nombres cardinaux sont $a = \overline{\overline{M}}$ et $b = \overline{\overline{N}}$, remplissent les deux conditions :

1° *Il n'y a aucune partie de* M *qui soit équivalente à* N,

2° *Il y a une partie* N_1 *de* N, *telle que* $N_1 \sim M$,

il est tout d'abord évident que celles-ci sont aussi remplies lorsqu'on remplace les ensembles M et N par deux ensembles respectivement équivalents M' et N' ; *elles expriment donc une relation déterminée entre les nombres cardinaux a et b*.

De plus, l'équivalence de M et N, et par suite l'égalité de *a* et *b* sont exclues ; car si l'on avait $M \sim N$ et $N_1 \sim M$, on aurait aussi $N_1 \sim N$, et en vertu de l'équivalence des ensembles M et N, il existerait une partie de M_1 de M telle que $M_1 \sim M$, et par suite $M_1 \sim N$, ce qui est contraire à la première condition.

En troisième lieu, *la relation de a à b est telle qu'elle exclut la même relation de b à a ;* car si l'on permute dans

Digitized by Google

1° et 2° les lettres M et N, on obtient deux conditions qui sont contradictoires aux premières.

Nous exprimons la relation de a à b caractérisée par les conditions 1° et 2° en disant : a est plus petit que b ou encore b est plus grand que a, ce que nous écrivons

(1) $$a < b \quad \text{ou} \quad b > a$$

On démontre facilement que

(2) Si $a < b$, $b < c$, on a toujours $a < c$.

De même, il résulte immédiatement de la définition que *si* P_1 *est une partie d'un ensemble* P, *la relation* $a < \overline{\overline{P}}_1$ *entraîne toujours* $a < \overline{\overline{P}}$ *et* $\overline{\overline{P}} < b$ *entraîne aussi* $\overline{\overline{P}}_1 < b$.

Nous avons vu que chacune des trois relations

$$a = b, \qquad a < b, \qquad b < a$$

exclut les deux autres.

Au contraire, il n'est nullement évident, et nous ne pourrions que difficilement démontrer actuellement que pour deux nombres cardinaux quelconques a et b, l'une de ces trois relations est nécessairement vérifiée.

Bientôt, lorsque nous aurons jeté un coup d'œil sur la suite ascendante des nombres cardinaux infinis et que nous aurons pénétré leur enchaînement, nous reconnaîtrons l'exactitude du théorème suivant :

A. — *Si a et b sont deux nombres cardinaux arbitraires, l'on a :*

$$\text{ou } a = b, \quad \text{ou } a < b, \quad \text{ou } a > b.$$

On déduit très simplement de ce théorème les propositions suivantes dont nous ne ferons provisoirement aucun usage.

B. — *Si deux ensembles* M *et* N *sont tels que* M *est équivalent à une partie* N_1 *de* N *et* N *équivalent à une partie* M_1 *de* M, M *et* N *sont aussi équivalents.*

C. — *Si* M_1 *est une partie d'un ensemble* M, M_2 *une partie de l'ensemble* M_1 *et si les ensembles* M *et* M_2 *sont équivalents, ils sont aussi équivalents à l'ensemble* M_1.

D. — *Si deux ensembles* M *et* N *sont tels que* N *n'est équivalent ni avec*

Digitized by Google

M lui-même, ni avec une partie de M, *il y a une partie* N_1 *de* N *qui est équivalente à* M.

E. — *Si deux ensembles* M *et* N *ne sont pas équivalents et s'il y a une partie* N_1 *de* N *équivalente à* M, *il n'y a aucune partie de* M *équivalente à* N.

§ 3. — *L'addition et la multiplication des puissances.*

La réunion de deux ensembles M et N qui n'ont aucun élément commun a été représentée par (M, N) [§ 1. (2)]. Nous nommons ce nouvel ensemble l'*ensemble-somme (Vereinigungsmenge) de* M *et de* N.

Si M', N' sont deux autres ensembles sans éléments communs et si $M \sim M'$, $N \sim N'$, nous avons vu que

$$(M, N) \sim (M', N').$$

Il en résulte que le nombre cardinal de (M, N) ne dépend que des nombres cardinaux $\overline{M} = a$ et $\overline{N} = b$.

Ceci nous conduit à la définition de la somme de a et b lorsque nous posons

$$a + b = \overline{\overline{(M, N)}}. \tag{1}$$

Puisque dans la notion de puissance, il est fait abstraction de l'ordre des éléments, nous avons

$$a + b = b + a \tag{2}$$

et pour 3 nombres cardinaux a, b et c

$$a + (b + c) = (a + b) + c. \tag{3}$$

Arrivons à la multiplication.

La réunion d'un élément m d'un ensemble M et d'un élément n d'un autre ensemble N forme un nouvel élément (m, n). Nous désignerons par la notation $(M \times N)$ l'ensemble formé de tous les éléments (m, n) et nous l'appellerons

Digitized by Google

ensemble-produit (Verbindungsmenge) de M *et de* N. On a ainsi

$$(M \times N) = \{(m, n)\}. \tag{4}$$

On voit facilement que la puissance de $(M \times N)$ ne dépend que des puissances de $\overline{\overline{M}} = a$ et $\overline{\overline{N}} = b$; car si l'on remplace les ensembles M et N par les ensembles respectivement équivalents

$$M' = \{m'\} \quad \text{et} \quad N' = \{n'\}$$

et si l'on considère m, m' ainsi que n, n' comme des éléments associés, on voit que l'ensemble

$$(M' \times N') = \{(m', n')\}$$

est lié à l'ensemble $(M \times N)$ par une correspondance biuniforme si l'on fait correspondre les éléments (m, n) et $(m' n')$. Ainsi

$$(M' \times N') \sim (M \times N). \tag{5}$$

Nous pouvons maintenant définir le produit $a \times b$ par l'équation

$$a \times b = \overline{\overline{(M \times N)}}. \tag{6}$$

On peut aussi déduire des deux ensembles M et N, dont les nombres sont a et b, un ensemble de nombre cardinal $a \times b$ par la règle suivante: on remplace chaque élément n de l'ensemble N par un ensemble $M_n \sim M$; si l'on considère les éléments de tous ces ensembles M_n réunis en un seul tout S, on voit facilement que

$$S \sim (M \times N) \tag{7}$$

et par suite

$$\overline{\overline{S}} = a \times b.$$

Car si nous désignons par m_n l'élément de M_n correspondant à l'élément m de M, on a :

$$S = \{m_n\} \tag{8}$$

Digitized by Google

et, par suite, les ensembles S et $(M \times N)$ se correspondent d'une manière biuniforme lorsque l'on associe m_n et (m, n).

De nos définitions résultent immédiatement les théorèmes

(9) $$a \times b = b \times a$$

10) $$a \times (b \times c) = (a \times b) \times c$$

(11) $$a \times (b + c) = ab + ac$$

parce que

$$(M \times N) \sim (N \times M)$$
$$[M \times (N \times P)] \sim [(M \times N) \times P]$$
$$[M \times (N, P)] \sim [(M \times N), (M \times P)].$$

L'addition et la multiplication des puissances sont ainsi soumises aux lois commutative, associative et distributive.

§ 4. — *L'exponentiation des puissances.*

Nous disons d'une loi qui, à chaque élément n de N fait correspondre un élément déterminé de M, le même élément pouvant être employé plusieurs fois, qu'elle réalise une *représentation (Belegung) de l'ensemble* N *sur les éléments de l'ensemble* M, ou, plus simplement, une *représentation de* N *sur* M. L'élément de M associé ainsi à n est, d'une certaine façon, une fonction uniforme de n et peut, par exemple, être désigné par $f(n)$; $f(n)$ est la *fonction de représentation* de n; la représentation correspondante de N sera désignée par $f(N)$.

Deux représentations $f_1(N)$ et $f_2(N)$ sont alors, et seulement alors, dites identiques lorsque *pour tous les éléments* n *de* N on a l'équation

(1) $$f_1(n) = f_2(n)$$

de sorte que si pour un seul élément particulier $n = n_0$ cette équation n'est pas vérifiée, les représentations $f_1(N)$ et $f_2(N)$ sont considérées comme distinctes.

Digitized by Google

Par exemple, si m_0 est un élément particulier de M et si l'on suppose que pour tous les éléments n on a

$$f(n) = m_0$$

on a une représentation particulière de N sur M.

On obtiendra une autre représentation lorsque, m_0 et m_1 étant deux éléments différents de M, n_0 un élément particulier de N, on pose

$$f(n_0) = m_0$$
$$f(n) = m_1$$

pour tous les n différents de n_0.

La réunion de toutes les représentations distinctes de N sur M forme un ensemble déterminé dont les éléments sont $f(N)$; nous le nommons *l'ensemble exponentiel* (*Belegungsmenge*) de N avec M et nous le représentons par la notation $(N|M)$. Ainsi

$$(N|M) = \{f(N)\}. \tag{2}$$

Si $M \sim M'$, $N \sim N'$, on voit facilement que

$$(N|M) \sim (N'|M'). \tag{3}$$

Le nombre cardinal de $(N|M)$ ne dépend donc que des nombres cardinaux $\overline{\overline{M}} = a$ et $\overline{\overline{N}} = b$; cela nous conduit à la définition de a^b

$$a^b = \overline{\overline{(N|M)}}. \tag{4}$$

Pour trois ensembles quelconques, M, N et P, on démontre facilement les théorèmes suivants :

$$[(N|M) \times (P|M)] \sim [(N, P)|M] \tag{5}$$
$$[(P|M) \times (P|N)] \sim [P|(M \times N)] \tag{6}$$
$$[P|(N|M)] \sim [(P \times N)|M] \tag{7}$$

Digitized by Google

Il en résulte, si l'on pose $\overline{\overline{P}} = c$, que, pour trois nombres cardinaux a, b, c quelconques, on a :

$$a^b . a^c = a^{b+c} \tag{8}$$

$$a^c . b^c = (ab)^c \tag{9}$$

$$(a^b)^c = a^{b \cdot c}. \tag{10}$$

On reconnaîtra par l'exemple suivant combien ces formules simples, étendues aux puissances, sont instructives et d'une grande portée.

Désignons par $\mathfrak{o}$ la puissance du continu linéaire X (c'est-à-dire de l'ensemble X de tous les membres réels x qui sont ≥ 0 et ≤ 1. On s'assure facilement que $\mathfrak{o}$ peut être représenté par la formule

$$\mathfrak{o} = 2^{\aleph_0}. \tag{11}$$

$\aleph_0$ étant le nombre défini au § 6.

En effet, d'après (4), $2^{\aleph_0}$ n'est pas autre chose que la puissance de l'ensemble de toutes les représentations

$$x = \frac{f(1)}{2} + \frac{f(2)}{2^2} + \ldots + \frac{f(\nu)}{2^\nu} + \ldots \text{ (où } f(\nu) = 0 \text{ ou } 1). \tag{12}$$

des nombres x dans le système de numération dont la base est 2. Si nous remarquons, de plus, qu'il n'y a pour chaque nombre x qu'une seule manière de les représenter ainsi, sauf pour les nombres

$$x = \frac{2\nu + 1}{2^\mu} < 1,$$

pour lesquels il y a deux manières, nous voyons qu'en représentant par $\{s_\nu\}$ l'ensemble « dénombrable » de ces derniers on a :

$$2^{\aleph_0} = \overline{\overline{(\{s_\nu\}, X)}}.$$

Supposons que l'on retranche de X un ensemble dénombrable quelconque $\{t_\nu\}$ et désignons le reste par X_1, on a :

$$X = (\{t_\nu\}, X_1) = (\{t_{2\nu-1}\}, \{t_{2\nu}\}, X_1)$$

$$(\{s_\nu\}, X) = (\{s_\nu\}, \{t_\nu\}, X_1)$$

$$\{t_{2\nu-1}\} \sim \{s_\nu\} \qquad \{t_{2\nu}\} \sim \{t_\nu\} \qquad X_1 \sim X_1$$

Digitized by Google

et il en résulte

$$X \sim (\{s\}, X)$$

et par suite (§ 1)

$$2^{\aleph_0} = \overline{\overline{X}} = \mathfrak{o}.$$

En élevant au carré les deux membres de la formule et se reportant au § 6, (6)

$$\mathfrak{o}\mathfrak{o} = 2^{\aleph_0} 2^{\aleph_0} = 2^{\aleph_0 + \aleph_0} = 2^{\aleph_0} = \mathfrak{o}$$

et par des multiplications successives :

$$\mathfrak{o}^{\nu} = \mathfrak{o} \tag{13}$$

ν étant un nombre cardinal fini quelconque.

Élevons les deux membres de (11) à la puissance $\aleph_0$. On obtient :

$$\mathfrak{o}^{\aleph_0} = (2^{\aleph_0})^{\aleph_0} = 2^{\aleph_0 \aleph_0}.$$

Mais comme d'après § 6, (8) $\aleph_0 \aleph_0 = \aleph_0$

$$\mathfrak{o}^{\aleph_0} = \mathfrak{o}. \tag{14}$$

La signification des formules (13) et (14) est celle-ci : *Les continus à ν dimensions ainsi que les continus à $\aleph_0$ dimensions ont même puissance que le continu linéaire.* Ainsi, tout le contenu du mémoire du *Journal de Crelle*, tome LXXXIV, page 242, est obtenu d'une façon purement algébrique à l'aide des formules fondamentales du calcul des puissances.

§ 5. — *Les nombres cardinaux finis.*

Nous voulons montrer tout d'abord que les principes que nous venons d'exposer, et sur lesquels nous fonderons la théorie des nombres cardinaux actuellement infinis ou transfinis, fournissent aussi l'exposé le plus naturel, le plus court et le plus rigoureux de la théorie des nombres finis.

A un objet isolé e_0, considéré comme élément unique d'un ensemble $E_0 = (e_0)$, correspond comme nombre cardinal celui que nous nommons « un » et que nous écrivons 1 ; nous avons :

$$1 = \overline{\overline{E_0}}. \tag{1}$$

Digitized by Google

Si l'on ajoute maintenant à E_0 un autre objet e_1, l'ensemble somme s'appelle E_1, de sorte que

$$E_1 = (E_0, e_1) = (e_0, e_1). \tag{2}$$

Le nombre cardinal de E_1 s'appelle « deux » et s'écrit 2.

$$2 = \overline{\overline{E_1}}. \tag{3}$$

Par l'adjonction successive de nouveaux éléments, nous obtenons la série des ensembles

$$E_2 = (E_1, e_2), \qquad E_3 = (E_2, e_3), \ \ldots$$

qui nous fournissent la suite illimitée des autres *nombres cardinaux* appelés *finis* et que nous écrivons 3, 4, 5, ... L'emploi que nous faisons des mêmes nombres comme indices se justifie en ce sens qu'un nombre n'est ainsi employé qu'après avoir été défini comme nombre cardinal. Si $\nu - 1$ désigne le nombre précédant immédiatement le nombre ν dans cette série, nous avons

$$\nu = \overline{\overline{E_{\nu-1}}} \tag{4}$$

$$E_\nu = (E_{\nu-1}, e_\nu) = (e_0, e_1, \ldots, e_\nu). \tag{5}$$

De la définition de la somme donnée au § 3, il résulte

$$\overline{\overline{E_\nu}} = \overline{\overline{E_{\nu-1}}} + 1 \tag{6}$$

c'est-à-dire que tout nombre cardinal fini (sauf 1) est la somme de celui qui le précède immédiatement et de 1.

Dans le développement de nos idées, les trois théorèmes suivants viennent maintenant au premier plan.

A. *Les termes de la série illimitée des nombres cardinaux finis* 1, 2, 3, ..., ν, ... *sont tous différents entre eux* (c'est-à-dire que la condition d'équivalence des ensembles correspondants donnée au § 1 n'est pas remplie).

B. *Chacun de ces nombres* ν *est plus grand que tous ceux*

Digitized by Google

qui le précèdent et plus petit que tous ceux qui le suivent (§ 2).

C. *Il n'y a aucun nombre cardinal dont la valeur soit comprise entre deux nombres consécutifs* ν *et* $\nu + 1$ (§ 2).

Nous basons la démonstration de ces théorèmes sur les deux suivants D et E que nous établirons d'abord.

D. *Si l'ensemble* M *est tel qu'il n'est équivalent à aucune de ses parties, l'ensemble* (M, *e*) *qui résulte de* M *par l'adjonction d'un nouvel élément e, a aussi la même propriété de n'être équivalent à aucune de ses parties.*

E. *Si* N *est un ensemble dont le nombre cardinal* ν *est fini et* N_1 *une partie de* N, *le nombre cardinal de* N_1 *est égal à l'un des nombres* 1, 2, 3, ..., $\nu - 1$.

Démonstration de D. — Supposons donc que l'ensemble (M, *e*) soit équivalent à une de ses parties que nous appellerons N, nous distinguerons deux cas qui conduisent tous deux à une contradiction.

1° L'ensemble N contient l'élément *e*; soit $N = (M_1, e)$; M_1 est alors une partie de M, car N est une partie de (M, *e*). Comme nous l'avons vu au § 1, on peut modifier la loi d'association des deux ensembles équivalents (M, *e*) et (M_1, *e*) de façon que l'élément *e* de l'un corresponde à l'élément *e* de l'autre, et alors les éléments des ensembles M et M_1 se correspondent un à un, ce qui est contraire à l'hypothèse que M n'est équivalent à aucune de ses parties.

2° La partie N de (M, *e*) ne contient pas l'élément *e* et, par suite, est ou M ou une partie de M. La loi d'association de (M, *e*) et de N fait correspondre à l'élément *e* de (M, *e*) l'élément *f* de N. Soit $N = (M_1, f)$; les éléments des ensembles M et M_1 se correspondent d'une manière uniforme; mais M_1 qui est une partie de N est aussi une partie de M. M serait donc aussi équivalent à l'une de ses parties, ce qui est contraire à l'hypothèse.

Démonstration de E. — Supposons le théorème vrai pour

Digitized by Google

un certain nombre ν et démontrons-le pour le nombre suivant $\nu + 1$.

Comme ensemble définissant le nombre cardinal $\nu + 1$, nous avons pris $E_\nu = (e_0\, e_1 \ldots e_\nu)$; si le théorème est exact pour celui-ci, il résulte du § 1 qu'il est aussi vrai pour tout autre ensemble de même nombre cardinal. Soit E' une partie quelconque de E_ν; nous distinguerons les cas suivants :

1° E' ne contient pas l'élément e_ν et est alors ou $E_{\nu-1}$ ou une partie de $E_{\nu-1}$; il a donc pour nombre cardinal ou ν ou un des nombres 1, 2, 3, ..., $\nu - 1$, puisque nous supposons notre théorème vrai pour l'ensemble $E_{\nu-1}$ de nombre cardinal ν.

2° E' se compose d'un seul élément e_ν, alors $\overline{\overline{E'}} = 1$.

3° E' se compose de e_ν et d'un ensemble E'', de sorte que $E' = (E'', e_\nu)$. E'' est une partie de $E_{\nu-1}$ et a, par suite, pour nombre cardinal un des nombres 1, 2, 3, ..., $\nu - 1$.

Mais on a $\overline{\overline{E'}} = \overline{\overline{E''}} + 1$ et par suite E' a pour nombre cardinal un des nombres 2, 3, ..., ν.

Démonstration de A. — Chacun des ensembles que nous avons désignés par E_ν a la propriété de n'être équivalent à aucune de ses parties. Car s'il en est ainsi pour un certain nombre cardinal ν, il résulte du théorème D que c'est aussi vrai pour le suivant $\nu + 1$.

Mais pour $\nu = 1$, on reconnaît immédiatement que l'ensemble $E_1 = (e_0, e_1)$ n'est équivalent à aucune de ses parties, qui sont ici (e_0) et (e_1).

Considérons maintenant deux nombres quelconques μ et ν de la série 1, 2, 3, ..., μ étant placé avant ν dans la série; $E_{\mu-1}$ est une partie de $E_{\nu-1}$, par suite $E_{\mu-1}$ et $E_{\nu-1}$ ne sont pas équivalents et les nombres cardinaux correspondants ne sont pas égaux.

Démonstration de B. — Considérons encore les nombres μ et ν; μ venant avant ν dans la série des nombres cardinaux finis, je dis que $\mu < \nu$. En effet, si nous considérons les

Digitized by Google

deux ensembles $M = E_{\mu-1}$ et $N = E_{\nu-1}$, ils remplissent les deux conditions données au § 2 pour $M < N$.

La première condition est remplie, car d'après le théorème E, une partie de $M = E_{\mu-1}$ a l'un des nombres cardinaux 1, 2, 3, ..., $\mu - 1$ et, par suite, d'après le théorème A, ne peut être équivalent à l'ensemble $N = E_{\nu-1}$. La deuxième condition est remplie, car M est lui-même une partie de N.

Démonstration de C. — Soit a un nombre cardinal plus petit que $\nu + 1$. D'après la deuxième condition du § 2, il y a une partie de E_ν qui a pour nombre cardinal a. D'après le théorème E, toute partie de E_ν a pour nombre cardinal 1, 2, 3, ..., ν.

Donc a est égal à l'un des membres 1, 2, 3, ..., ν.

D'après le théorème B, aucun de ces nombres n'est plus grand que ν.

Par suite, il n'y a aucun nombre cardinal qui soit plus petit que $\nu + 1$ et plus grand que ν.

Le théorème suivant sera très important pour la suite.

F. *Soit* K *un ensemble de nombres cardinaux finis et distincts, il y en a un parmi eux* x_1 *qui est plus petit que tous les autres et est ainsi le plus petit de tous.*

Démonstration. — Ou l'ensemble K contient le nombre 1 qui est alors le plus petit $x_1 = 1$; ou il ne le contient pas. Dans ce cas, soit J l'ensemble de *tous* les nombres cardinaux de notre série 1, 2, 3, ... qui sont plus petits que les nombres de K. Si un nombre ν appartient à J, il en est de même de tous les nombres plus petits que ν. Mais J doit contenir un élément ν_1 tel que $\nu_1 + 1$ et par suite tous les nombres plus grands n'appartiennent pas à J, car autrement J comprendrait l'ensemble de tous les nombres finis, ce qui est impossible car les nombres appartenant à K ne sont pas contenus dans J. Ainsi J n'est pas autre chose que la suite $(1, 2, 3, \ldots \nu_1)$. Le nombre $x_1 = \nu_1 + 1$ est nécessairement un élément de K et il est plus petit que tous les autres.

Digitized by Google

De F on déduit :

G. *Tout ensemble* $K = \{x\}$ *de nombres cardinaux finis et différents peut s'écrire :*

$$K = (x_1, x_2, x_3, \ldots)$$

où

$$x_1 < x_2 < x_3 \ldots$$

§ 6. — *Le plus petit nombre cardinal transfini aleph-zéro.*

Les ensembles dont le nombre cardinal est fini s'appellent *ensembles finis;* nous appellerons tous les autres des *ensembles transfinis* et les nombres cardinaux correspondants seront des *nombres cardinaux transfinis.*

L'ensemble de *tous les nombres cardinaux finis* ν nous donne un exemple immédiat d'un ensemble transfini : nous nommons le nombre cardinal correspondant (§ 1) le nombre aleph-zéro et nous l'écrivons $\aleph_0$, de sorte que

$$\aleph_0 = \{\nu\}. \tag{1}$$

Ce fait que $\aleph_0$ est un nombre *transfini,* c'est-à-dire n'est égal à aucun nombre fini μ, résulte de cette simple remarque que, si l'on ajoute à l'ensemble $\{\nu\}$ un nouvel élément e_0, l'ensemble somme $(\{\nu\}, e_0)$ est équivalent à l'ensemble primitif. Car on établit entre les éléments des deux ensembles une correspondance biuniforme en faisant correspondre à l'élément e_0 du premier l'élément 1 du second et à l'élément ν du premier l'élément $\nu + 1$ du second. D'après le § 3 nous avons donc :

$$\aleph_0 + 1 = \aleph_0. \tag{2}$$

Mais nous avons montré au § 5 que $\mu + 1$ est toujours différent de μ; donc $\aleph_0$ n'est égal à aucun nombre fini.

Le nombre $\aleph_0$ *est plus grand que tout nombre fini* μ

$$\aleph_0 > \mu. \tag{3}$$

Digitized by Google

Cela résulte (§ 3) de ce que $\mu = \overline{(1, 2, 3, \ldots, \mu)}$ ajouté à ceci qu'aucune partie de l'ensemble $(1, 2, 3, \ldots, \mu)$ n'est équivalente à l'ensemble $\{\nu\}$, tandis que $(1, 2, 3, \ldots, \mu)$ est une partie de $\{\nu\}$.

D'ailleurs $\aleph_0$ est *le plus petit nombre cardinal transfini.* Si a est un nombre cardinal transfini quelconque différent de $\aleph_0$, on a toujours

$$\aleph_0 < a. \tag{4}$$

Cela résulte des théorèmes suivants :

A. *Tout ensemble transfini* T *a des parties dont le nombre cardinal est* $\aleph_0$.

Démonstration. — Si l'on sépare de l'ensemble T par un procédé quelconque un nombre fini d'éléments $t_1, t_2, \ldots t_{\nu-1}$, on peut toujours en retirer un de plus t_ν. L'ensemble $\{t_\nu\}$ où ν désigne un nombre cardinal fini arbitraire, est une partie de T dont le nombre cardinal est $\aleph_0$, car $\{t_\nu\} \sim \{\nu\}$. (§ 1.)

B. *Si* S *est un ensemble transfini de nombre cardinal* $\aleph_0$, S_1 *une partie infinie de* S, *on a aussi* $\bar{S}_1 = \aleph_0$.

Démonstration. — Nous supposerons que $S \sim \{\nu\}$; si nous désignons par s_ν l'élément de S qui correspond à l'élément ν de $\{\nu\}$ en vertu d'une loi d'association arbitraire, nous avons

$$S = \{s_\nu\}.$$

La partie S_1 de S se compose de certains éléments $s_\varkappa$ de S et la réunion de tous les nombres $\varkappa$ forme une partie infinie K de l'ensemble $\{\nu\}$. Or, d'après le théorème G, § 5, l'ensemble K peut s'écrire

$$K = \{\varkappa_\nu\}$$

où

$$\varkappa_\nu < \varkappa_{\nu+1}$$

et par suite on a aussi

$$S_1 = \{s_{\varkappa_\nu}\}.$$

Il en résulte que $S_1 \sim S$ et que $\bar{S}_1 = \aleph_0$.

Digitized by Google

En se reportant au § 1, on voit que les théorèmes A et B démontrent la formule (4).

En ajoutant 1 aux deux membres de l'égalité (2), nous avons :

$$\aleph_0 + 2 = \aleph_0 + 1 = \aleph_0,$$

et en répétant cette opération :

$$\aleph_0 + \nu = \aleph_0. \tag{5}$$

Mais nous avons aussi :

$$\aleph_0 + \aleph_0 = \aleph_0. \tag{6}$$

Car d'après l'égalité (1), § 3, $\aleph_0 + \aleph_0$ est le nombre cardinal $\overline{(\{a_\nu\}, \{b_\nu\})}$ parce que

$$\aleph_0 = \overline{\{a_\nu\}} = \overline{\{b_\nu\}}.$$

Mais on a évidemment :

$$\{\nu\} = (\{2\nu - 1\}, \{2\nu\})$$
$$(\{2\nu - 1\}, \{2\nu\}) \sim (\{a_\nu\}, \{b_\nu\})$$

et par suite

$$\overline{(\{a_\nu\}, \{b_\nu\})} = \overline{\{\nu\}} = \aleph_0.$$

L'équation (6) peut aussi s'écrire :

$$\aleph_0 \cdot 2 = \aleph_0,$$

et en ajoutant un certain nombre de fois $\aleph_0$ aux deux membres de cette équation :

$$\aleph_0 \cdot \nu = \nu \cdot \aleph_0 = \aleph_0. \tag{7}$$

Nous avons aussi :

$$\aleph_0 \cdot \aleph_0 = \aleph_0. \tag{8}$$

Démonstration. — D'après la formule (6) du § 3, $\aleph_0 \cdot \aleph_0$ est le nombre cardinal de l'ensemble $\{(\mu, \nu)\}$, où μ et ν sont deux nombres cardinaux is quelconques, indépendants l'un de

Digitized by Google

l'autre. Si λ représente aussi un nombre cardinal fini arbitraire (de sorte que $\{\lambda\}$, $\{\mu\}$ et $\{\nu\}$ sont seulement des modes différents de représenter l'ensemble de tous les nombres cardinaux finis), nous avons à montrer que

$$\{(\mu, \nu)\} \sim \{\lambda\}.$$

Posons $\mu + \nu = \rho$; ρ prendra les valeurs 2, 3, 4, ... et il y a en tout $\rho - 1$ éléments $\{\mu, \nu\}$ pour lesquels $\mu + \nu = \rho$, savoir :

$$(1, \rho - 1), (2, \rho - 2), \ldots, (\rho - 1, 1).$$

Supposons que l'on écrive dans cet ordre d'abord l'élément (1, 1) pour lequel $\rho = 2$, puis les deux éléments pour lesquels $\rho = 3$, puis les trois éléments pour lesquels $\rho = 4$, et ainsi de suite; on obtiendra tous les éléments (μ, ν) écrits comme il suit :

$$(1,1); (1,2), (2,1); (1,3), (2,2), (3,1); (1,4), (2,3), \ldots;$$

et comme on le voit facilement, l'élément (μ, ν) occupe le rang

$$\lambda = \mu + \frac{(\mu + \nu - 1)(\mu + \nu - 2)}{2}. \tag{9}$$

λ prend successivement les valeurs 1, 2, 3, ... ; il existe ainsi en vertu de (9) une correspondance biuniforme entre les deux ensembles $\{\lambda\}$ et $\{\mu, \nu\}$.

Si l'on multiplie par $\aleph_0$ les deux membres de l'équation (8), on obtient $\aleph_0^2 = \aleph_0^2 = \aleph_0$, et en répétant l'opération, on obtient l'équation

$$\aleph_0^\nu = \aleph_0, \tag{10}$$

valable pour un nombre cardinal fini quelconque ν.

Les théorèmes E et A du § 5 nous conduisent à cette proposition sur les ensembles *finis*.

C. ***Tout ensemble fini*** E ***est tel qu'il n'est équivalent à aucune de ses parties.***

Digitized by Google

Nous mettrons en regard le théorème suivant relatif aux ensembles *transfinis*.

D. *Tout ensemble transfini* T *est tel qu'il a des parties* T_1 *qui lui sont équivalentes.*

Démonstration. — D'après le théorème A de ce paragraphe, il y a une partie $S = \{t_\nu\}$ de T dont le nombre cardinal est $\aleph_0$. Soit $T = (S, U)$, de sorte que U est formé des éléments de T qui sont différents des éléments t_ν. Si nous posons $S_1 = \{t_{\nu+1}\}$ et $T_1 = (S_1, U)$, T_1 est une partie de T que l'on obtient en séparant de T le seul élément t_1. Comme $S \sim S_1$ (théoréme B de ce paragraphe) et $U \sim U$, on a aussi (§ 1) $T \sim T_1$.

Les théorèmes C et D mettent en lumière la différence essentielle entre les ensembles finis et transfinis, indiquée déjà dès 1877 dans le *Journal de Crelle*, tome LXXXIV, page 242.

Maintenant que nous avons défini le plus petit nombre cardinal transfini $\aleph_0$ et obtenu ses propriétés les plus immédiates, la question se pose de rechercher les nombres cardinaux supérieurs et leur génération à partir de $\aleph_0$.

Nous montrerons que les nombres cardinaux transfinis se rangent par ordre de grandeur et forment ainsi rangés, comme les nombres cardinaux finis, quoique dans un sens plus étendu, un *ensemble bien ordonné.*

De $\aleph_0$ résulte, d'après une loi déterminée, le nombre cardinal *immédiatement supérieur* $\aleph_1$; de celui-ci et d'après la même loi résulte le nombre suivant $\aleph_2$, et ainsi de suite.

Mais la suite illimitée des nombres cardinaux

$$\aleph_0, \aleph_1, \aleph_2, \ldots, \aleph_\nu, \ldots$$

n'épuise pas la notion de nombre cardinal transfini. Nous démontrerons l'existence d'un nombre cardinal que nous désignerons par $\aleph_\omega$ et qui se présente comme *le nombre immédiatement supérieur à tous les nombres* $\aleph_\nu$; de ce nombre

Digitized by Google

résulte, de la même manière que $\aleph_1$ résulte de $\aleph_0$, un nombre immédiatement supérieur $\aleph_{\omega+1}$, et ainsi de suite indéfiniment.

Ainsi on déduit, par une loi simple, d'un *nombre cardinal infini quelconque a*, un autre nombre *immédiatement supérieur* et, de plus, de cet ensemble ascendant illimité et bien ordonné $\{a\}$ de nombres cardinaux a résulte simplement un nombre *immédiatement supérieur*.

Pour démontrer rigoureusement ces résultats trouvés en l'année 1882 et déjà publiés dans mon ouvrage : *Grundlagen einer allgemeinen Mannigfältigkeitslehre* (Leipzig, 1883), ainsi qu'au tome XXI des *Mathematische Annalen*, nous emploierons la notion de *type*, dont nous allons d'abord développer la théorie dans les paragraphes suivants.

§ 7. — *Les types ordinaux (Ordnungstypen) des ensembles simplement ordonnés.*

Nous dirons qu'un ensemble M est *simplement ordonné* lorsqu'on a rangé ses éléments dans un ordre de succession jouissant des deux propriétés suivantes : 1° de deux éléments quelconques m_1 et m_2, l'un m_1 a le rang le plus bas, l'autre le rang le plus élevé ; 2° si de trois éléments m_1, m_2, m_3, m_1 a un rang plus bas que celui de m_2, et m_2 un rang plus bas que celui de m_3, le rang de m_1 est aussi plus bas que celui de m_3.

La relation de deux éléments m_1 et m_2 qui fait que m_1 a un rang plus bas que celui de m_2 dans l'ordre de succession adopté sera exprimé par les formules

$$(1) \qquad m_1 \prec m_2, \qquad m_2 \succ m_1.$$

Ainsi tout ensemble ponctuel défini, porté par une droite illimitée, est un ensemble simplement ordonné, lorsque pour deux points quelconques p_1 et p_2, appartenant à cet ensemble on attribue le rang inférieur à celui dont l'abscisse est la plus

Digitized by Google

petite (après fixation d'une origine et d'une direction positive).

Il est clair que le même ensemble peut être simplement ordonné de différentes façons. Considérons par exemple l'ensemble R de tous les nombres rationnels positifs $\frac{p}{q}$ (où p et q sont premiers entre eux), qui sont plus petits que 1; on peut les ordonner en les rangeant par grandeur croissante. Mais ils peuvent aussi être ordonnés de la façon suivante (et nous appellerons R_0 l'ensemble ainsi ordonné): des deux nombres $\frac{p_1}{q_1}$ et $\frac{p_2}{q_2}$ pour lesquels les sommes $p_1 + q_1$ et $p_2 + q_2$ sont différentes, celui-là aura le rang inférieur qui correspond à la somme la plus petite; si ces deux sommes sont égales, on attribuera le rang inférieur au plus petit des deux nombres.

Comme à une seule et même valeur de $p + q$ ne correspondent toujours qu'un nombre fini de nombres rationnels différents, notre ensemble ainsi ordonné aura la forme

$$R_0 = (r_1, r_2, \ldots, r_\nu, \ldots) = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \frac{2}{3}, \frac{1}{5}, \frac{1}{6}, \frac{2}{5}, \frac{3}{4}, \ldots\right)$$

où

$$r_\nu \prec r_{\nu+1}.$$

Lorsque nous parlerons d'un ensemble M *simplement ordonné*, nous nous représenterons toujours ses éléments placés dans un *ordre de succession déterminé* au sens qui vient d'être précisé.

Il y a des ensembles ordonnés d'ordre deux, d'ordre trois, d'ordre ν, d'ordre a, mais nous ne nous en occuperons pas provisoirement. Par suite il nous sera permis d'employer dans la suite l'expression plus courte « ensemble ordonné », alors que nous aurons en vue un « ensemble simplement ordonné ».

A tout ensemble ordonné M correspond un *type ordinal (Ordnungstypus)* déterminé que nous désignerons par

(2) $\overline{M}$

Nous entendrons par là *la notion générale qui résulte de* M

Digitized by Google

lorsque nous faisons abstraction de la nature des éléments m, mais non de leur ordre de succession.

D'après cela, le type ordinal $\overline{M}$ est *lui-même un ensemble ordonné,* dont les éléments sont des *unités perceptibles,* qui ont entre elles le même ordre de succession que les éléments correspondants de M, dont elles résultent par abstraction.

Deux ensembles ordonnés M et N, sont dits *semblables* quand on peut établir entre leurs éléments une correspondance réciproque à sens unique (correspondance biuniforme) telle que m_1 et m_2 étant deux éléments quelconques de M, n_1 et n_2 les éléments correspondants de N, la relation de m_1 à m_2 dans l'ordre de succession de M soit toujours la même que la relation de n_1 à n_2 dans l'ordre de succession de N. Une telle correspondance de deux ensembles semblables sera appelée une « application » *(Abbildung)* de l'un sur l'autre. A chaque partie M_1 de M (qui apparaît évidemment comme un ensemble ordonné) correspond une partie semblable N_1 de N.

Nous exprimerons la similitude de deux ensembles ordonnés M et N par la formule

$$M \backsimeq N. \tag{3}$$

Tout ensemble ordonné est semblable à lui-même.

Si deux ensembles ordonnés sont semblables à un troisième, ils sont aussi semblables entre eux.

Une simple réflexion montre que *deux ensembles ordonnés ont alors, et seulement alors, le même type ordinal, lorsqu'ils sont semblables; de sorte que l'une quelconque des deux formules*

$$\overline{M} = \overline{N} \qquad M \backsimeq N \tag{4}$$

est toujours une conséquence de l'autre.

Si dans un type ordinal $\overline{M}$, on fait encore abstraction de l'ordre de succession des éléments, on obtient (§ 1) le nombre cardinal $\overline{\overline{M}}$ de l'ensemble ordonné M, qui est également le nombre cardinal du type $\overline{M}$.

Digitized by Google

De $\overline{\overline{M}} = \overline{\overline{N}}$ résulte toujours $\overline{\overline{M}} = \overline{\overline{N}}$, c'est-à-dire que deux ensembles ordonnés de même type ont toujours la même puissance ou le même nombre cardinal. La similitude des ensembles ordonnés entraîne toujours leur équivalence; au contraire, deux ensembles ordonnés peuvent être équivalents sans être semblables.

Nous emploierons pour désigner les types ordinaux les petites lettres de l'alphabet grec.

Si α est un type ordinal, nous désignerons par

$$\overline{\alpha} \tag{5}$$

le nombre cardinal correspondant.

Les types des ensembles simplement ordonnés finis n'offrent aucun intérêt particulier. Car on voit facilement que tous les ensembles simplement ordonnés qui correspondent à un nombre cardinal fini ν, sont semblables, et ainsi ont un seul et même type. Ces types sont donc soumis aux mêmes lois que les nombres cardinaux finis et il sera permis d'employer pour eux les mêmes signes 1, 2, 3, ..., ν, ..., bien qu'ils soient une notion différente de celle des nombres cardinaux.

Il en est tout autrement des types des ensembles infinis, car à un nombre cardinal unique correspondent une infinité de types différents d'ensembles simplement ordonnés dont l'ensemble constitue une « classe de types » *(Typenclasse)*.

Chacune de ces classes de types est ainsi déterminée par un nombre cardinal infini a qui est commun à tous les types isolés appartenant à la classe; ce sera la classe de types $[a]$.

Celle de ces classes qui se présente tout d'abord naturellement et dont l'étude complète doit être le but immédiat de la théorie des ensembles transfinis est la classe de types $[\aleph_0]$, qui comprend tous les types qui ont le plus petit nombre cardinal infini $\aleph_0$.

Il importe de distinguer du nombre cardinal a, qui *détermine* la classe des types $[a]$, le nombre cardinal a' qui, *de son côté, est déterminé par la classe des types* $[a]$; ce dernier est

Digitized by Google

le nombre cardinal qui correspond (§ 1) à la classe de types $[a]$ lorsque celle-ci est considérée comme un *ensemble bien défini dont les éléments* sont les divers types α dont le nombre cardinal est a. Nous verrons que a' est différent de a et même qu'il est toujours plus grand.

Si l'on inverse l'ordre de succession de tous les éléments d'un ensemble ordonné de sorte que, de deux éléments, celui qui avait le rang le plus bas acquiert le plus élevé et réciproquement, on obtient de nouveau un ensemble ordonné que nous désignons par

$$^*M \tag{6}$$

et que nous appellerons *l'inverse* de M.

Si $\alpha = \overline{M}$, nous désignerons le type de $^*M$ par

$$^*\alpha. \tag{7}$$

Il peut arriver que $^*\alpha = \alpha$; il en est ainsi, par exemple, pour les types finis et pour le type de l'ensemble R de tous les nombres rationnels qui sont plus grands que 0 et plus petits que 1, lorsqu'on les ordonne par grandeur croissante; nous appellerons ce type η.

Remarquons encore que deux ensembles ordonnés semblables peuvent être représentés l'un sur l'autre d'une ou de plusieurs manières; dans le premier cas, le type considéré est semblable à lui-même d'une seule manière, et dans le deuxième, de plusieurs manières.

Nous verrons que non seulement les types finis, mais aussi les types des ensembles transfinis « bien ordonnés », dont nous nous occuperons plus tard et que nous nommerons *nombres ordinaux transfinis*, n'admettent qu'une seule représentation sur eux-mêmes. Au contraire, le type η est semblable à lui-même d'une infinité de manières.

Deux exemples simples nous permettront d'éclaircir cette différence.

Digitized by Google

Désignons par ω le type de l'ensemble bien ordonné

$$(e_1, e_2, e_3, \ldots, e_\nu, \ldots)$$

où

$$e_\nu \prec e_{\nu+1}$$

et où ν représente un nombre cardinal fini quelconque.

Un autre ensemble bien ordonné de même type

$$(f_1, f_2, \ldots, f_\nu \ldots)$$

avec

$$f_\nu \prec f_{\nu+1}$$

ne peut évidemment être représenté sur le premier qu'en faisant correspondre f_ν avec e_ν. Car l'élément e_1 du premier qui a le moindre rang doit correspondre à l'élément qui a le moindre rang dans le second; l'élément e_2 de rang immédiatement supérieur à celui de e_1 doit correspondre à l'élément f_2 dont le rang est immédiatement supérieur à celui de f_1, et ainsi de suite.

Toute autre correspondance à sens unique des éléments des deux ensembles $\{e_\nu\}$ et $\{f_\nu\}$ n'est pas une « application » au sens que nous avons fixé plus haut dans la théorie des types.

Considérons au contraire un ensemble ordonné de la forme

$$\{e_{\nu'}\}$$

où ν' prend toutes les valeurs positives et négatives entières y compris la valeur 0 et où

$$e_{\nu'} \prec e_{\nu'+1}.$$

Cet ensemble n'a aucun élément de rang inférieur à tous les autres et aucun élément de rang supérieur à tous les autres. D'après la définition de la somme qui sera donnée au § 8, le type de cet ensemble est

$$^*\omega + \omega.$$

Il est semblable à lui-même d'une infinité de manières.

Digitized by Google

Car si nous considérons un ensemble du même type

$$\{f_\nu\}$$

avec

$$f_{\nu'} \prec f_{\nu+1}$$

et si ν'_0 désigne un nombre entier quelconque positif ou négatif, les deux ensembles sont appliqués l'un sur l'autre lorsque à l'élément e_ν du premier on fait correspondre l'élément $f_{\nu_0+\nu}$, du second; ν'_0 étant arbitraire, on a ainsi une infinité d'applications.

Lorsque la notion de « type » que nous venons de développer est étendue à des « ensembles ordonnés d'ordre multiple », elle comprend, outre la notion introduite au § 1 de « nombre cardinal » ou de « puissance », « tout ce qu'on peut imaginer susceptible de mesure numérique » et elle n'admet dans ce sens aucune généralisation ultérieure. Elle ne contient rien d'arbitraire et n'est que l'extension naturelle de la notion de nombre. *Il faut particulièrement insister sur ce fait que la condition d'égalité* (4) *résulte avec une nécessité absolue de la notion de type et n'admet aucune modification.* C'est dans la méconnaissance de ce principe qu'il faut rechercher la cause principale de la grave erreur qui se trouve dans l'ouvrage de M. G. Veronèse : *Grundzüge der Geometrie* (traduction allemande de A. Schepp, Leipzig, 1894).

Là, à la page 30, « le nombre d'un groupe ordonné » est défini tout à fait de la même façon que notre « type d'un ensemble simplement ordonné ». (*Zur Lehre von Transfiniten*, Halle, 1890. Extrait de *Zeitschrift für Philos. und philos. Kritik*, année 1887.)

Mais M. Véronèse croit devoir compléter la définition de l'égalité. Il dit, page 31 : « Deux nombres dont les unités se correspondent uniformément et dans le même ordre et tels que *l'un n'est pas une partie de l'autre et n'est pas égal à une partie de l'autre*, sont égaux. »

Digitized by Google

Cette définition de l'égalité contient un cercle et devient un non-sens.

Que signifie : *n'est pas égal à une partie de l'autre?*

Pour répondre à cette question, on doit d'abord savoir quand deux nombres sont égaux ou non. Ainsi *cette définition de l'égalité* (abstraction faite de son arbitraire) *suppose une définition de l'égalité, qui de nouveau suppose une définition de l'égalité, pour laquelle nous devons encore savoir ce qui est égal et ce qui ne l'est pas, et ainsi de suite indéfiniment.*

Après que M. Véronèse a, de cette manière, sacrifié volontairement le fondement indispensable de l'égalité des nombres, on ne doit pas être surpris de l'irrégularité avec laquelle il opère dans la suite sur ses nombres pseudo-transfinis et leur attribue des propriétés qu'ils ne peuvent posséder, car dans la forme imaginée par lui, ils n'ont aucune existence sauf sur le papier. Ainsi devient claire la similitude frappante que ses formations numériques ont avec les plus absurdes « nombres infinis » de Fontenelle (*Géométrie de l'infini*, Paris, 1727).

M. W. Killing a aussi exprimé, dans les *Index lectionum* de l'Académie de Munster, ses scrupules contre les principes du livre de Veronèse.

§ 8. — *Addition et multiplication des types.*

L'ensemble-somme (M,N) de deux ensembles M et N peut aussi, lorsque ces derniers sont ordonnés, être considéré lui-même comme un ensemble ordonné, dans lequel les éléments de M ainsi que les éléments de N conservent entre eux l'ordre de succession qu'ils ont respectivement dans M ou N, tandis que tous les éléments de M ont un rang plus bas que ceux de N.

Si M′ et N′ sont deux autres ensembles ordonnés, $M \simeq M'$, $N \simeq N'$, on aura aussi $(M,N) \simeq (M',N')$; le type de (M,N) ne dépend donc que des types $\overline{M} = \alpha$, $\overline{N} = \beta$; nous définissons ainsi

$$\alpha + \beta = \overline{(M,N)}. \tag{1}$$

Digitized by Google

Dans la somme $\alpha + \beta$, α s'appelle l'*augendus*, β l'*addendus*.

Pour trois types quelconques, on démontre facilement que la loi associative est vraie :

$$\alpha + (\beta + \gamma) = (\alpha + \beta) + \gamma. \tag{2}$$

Au contraire, la loi commutative n'est pas exacte en général pour l'addition des types. Nous le verrons déjà par l'exemple suivant :

Soit ω le type, déjà mentionné au § 7, de l'ensemble bien ordonné :

$$E = (e_1, e_2, \ldots, e_\nu, \ldots), \qquad e_\nu \prec e_{\nu+1}$$

$1 + \omega$ n'est pas égal à $\omega + 1$.

Car si f est un nouvel élément, on a d'après (1)

$$1 + \omega = \overline{(f, E)}$$
$$\omega + 1 = \overline{(E, f)}.$$

Mais l'ensemble

$$(f, E) = (f, e_1, e_2, \ldots, e_\nu, \ldots)$$

est semblable à l'ensemble E, par suite :

$$1 + \omega = \omega.$$

Au contraire, les ensembles E et (E, f) ne sont pas semblables, car le premier n'a aucun terme de rang supérieur à tous les autres, tandis que le dernier en a un f. $\omega + 1$ est donc différent de $\omega = 1 + \omega$.

De deux ensembles ordonnés M et N de types α et β on peut déduire un ensemble ordonné S en remplaçant dans N chaque élément n par un ensemble ordonné M_n qui ait le même type que M.

$$\overline{M}_n = \alpha. \tag{3}$$

Digitized by Google

De plus, l'ordre de succession des éléments de

$$S = \{M_n\} \tag{4}$$

se déterminera comme il suit :

1° Deux éléments de S qui appartiennent à un même ensemble M_n gardent dans S le même ordre de succession que dans M_n.

2° Deux éléments de S qui appartiennent à deux ensembles différents M_{n_1} et M_{n_2} prennent dans S le même ordre de succession que les éléments n_1 et n_2 dans N.

Il est facile de voir que le type de S ne dépend que des types α et β; nous définissons donc

$$\alpha . \beta = \overline{S}. \tag{5}$$

Dans ce produit α s'appelle le *multiplicande*, β le *multiplicateur*.

Appelons m_n l'élément de M_n qui, par une *application* quelconque, correspond à l'élément m de M.

Nous pouvons alors écrire

$$S = \{m_n\}. \tag{6}$$

Si nous introduisons maintenant un troisième ensemble ordonné $P = \{p\}$, de type $\overline{P} = \gamma$, on a, d'après (5),

$$\alpha . \beta = \{m_n\} \qquad \beta . \gamma = \{n_p\} \qquad (\alpha . \beta) . \gamma = \{(m_n)_p\}$$
$$\alpha . (\beta . \gamma) = \{m_{(n_p)}\}.$$

Mais les deux ensembles ordonnés $\{(m_n)_p\}$ et $\{m_{(n_p)}\}$ sont semblables et sont appliqués l'un sur l'autre lorsque l'on fait correspondre leurs éléments $(m_n)_p$ et $m_{(n_p)}$.

Par suite, pour trois types α, β et γ, la *loi associative* est vraie.

$$(\alpha . \beta) . \gamma = \alpha . (\beta . \gamma) \tag{7}$$

Digitized by Google

Enfin de (1) et (5) résulte aussi facilement la *loi distributive*

$$\alpha(\beta+\gamma)=\alpha.\beta+\alpha.\gamma, \tag{8}$$

mais seulement dans le cas où *c'est le multiplicateur qui est une somme.*

Au contraire, la *loi commutative* n'est pas plus vraie pour la multiplication que pour l'addition.

Par exemple, $2.\omega$ et $\omega.2$ *sont des types différents;* car, d'après (5)

$$2.\omega=\overline{(e_1, f_1; e_2, f_2; \ldots; e_\nu, f_\nu; \ldots)}=\omega;$$

tandis que

$$\omega.2=(e_1, e_2, \ldots, e_\nu, \ldots; f_1, f_2, \ldots, f_\nu, \ldots),$$

qui est évidemment différent de ω.

Si l'on compare les définitions des opérations élémentaires sur les nombres cardinaux données au § 3 avec celles données ici pour les types, on reconnaît facilement que le nombre cardinal d'une somme de deux types est égal à la somme des nombres cardinaux des types isolés et que le nombre cardinal du produit de deux types est égal au produit des nombres cardinaux de ces types.

Toute équation entre les types résultant des deux opérations élémentaires reste donc vraie lorsque l'on y remplace chaque type par son nombre cardinal.

§ 9. — *Le type η de l'ensemble* R *de tous les nombres rationnels, plus grands que* 0 *et plus petits que* 1, *rangés par grandeur croissante.*

Nous désignons par R, comme au § 7, l'ensemble de tous les nombres rationnels $\frac{p}{q}$ (p et q étant premiers entre eux) qui

Digitized by Google

sont > 0 et < 1, rangés par ordre de grandeur croissante. Nous désignons par η le type de R

(1) $$\eta = \overline{R}.$$

Mais nous avons aussi rangé les éléments de cet ensemble dans un autre ordre; dans ce nouvel ensemble que nous appelions R_0, le rang était déterminé en première ligne par la grandeur de $p + q$ et en deuxième ligne, c'est-à-dire pour les nombres rationnels pour lesquels $p + q$ a la même valeur, par la grandeur de $\frac{p}{q}$ lui-même. Alors R_0 se présente comme un ensemble bien ordonné de type ω.

(2) $$R_0 = (r_1, r_2, \ldots, r_\nu, \ldots) \quad \text{où } r_\nu \prec r_{\nu+1}$$

(3) $$\overline{R}_0 = \omega$$

R et R_0 ont le même nombre cardinal puisqu'ils ne diffèrent que par l'ordre des éléments, et comme évidemment $\overline{\overline{R}}_0 = \aleph_0$, on a aussi

(4) $$\overline{\overline{R}} = \overline{\eta} = \aleph_0.$$

Le type η appartient donc à la classe de types $[\aleph_0]$.

Nous remarquons en deuxième lieu que dans R il n'y a pas d'élément qui ait un rang inférieur à tous les autres ou supérieur à tous les autres.

En troisième lieu, R a la propriété qu'*entre* deux de ses éléments il en existe toujours d'autres; nous exprimons cette propriété en disant que R est *partout dense (überalldicht)*.

Nous voulons montrer maintenant que ces trois propriétés caractérisent le type η de R, de sorte que l'on a le théorème suivant:

Si un ensemble simplement ordonné M *vérifie les trois conditions:*

1° $\overline{\overline{M}} = \aleph_0$;

2° M *n'a aucun élément de rang inférieur ni supérieur à tous les autres;*

Digitized by Google

3° M *est partout dense;*
Le type de M *est égal à* η.

$$\overline{M} = \eta.$$

Démonstration. — En vertu de la première condition, M peut être mis sous la forme d'un ensemble bien ordonné de type ω; nous le désignons alors par M_0 et nous posons

$$M_0 = (m_1, m_2, \ldots, m_\nu, \ldots) \tag{5}$$

Nous avons à montrer maintenant que

$$M \backsimeq R. \tag{6}$$

C'est-à-dire qu'il nous faut prouver que l'on peut représenter M sur R, de façon que l'ordre de succession de deux éléments de M soit le même que celui des deux éléments correspondants de R.

A l'élément r_1 de R on peut faire correspondre l'élément m_1 de M.

r_2 a, relativement à r_1, une certaine position dans R; en vertu de la condition (2) il y a une infinité d'éléments m_ν de M qui ont avec m_1 la même relation dans R que r_2 avec r_1 dans R; nous choisissons *parmi eux* celui qui a dans M_0 le plus petit indice, soit m_{ν_1}, et nous l'adjoignons à r_2.

r_3 a dans R certaines relations de rang avec r_1 et r_2; en vertu des conditions (2) et (3) il y a une infinité d'éléments m_ν de M qui ont les mêmes relations avec m_1 et m_2 dans M que r_3 avec r_1 et r_2 dans R; nous choisissons parmi eux celui qui a dans M_0 le plus petit indice m_{ν_2} et nous l'adjoignons à r_3.

Supposons que l'on continue ainsi l'adjonction; les éléments

$$r_1, r_2, r_3, \ldots r_{\nu_\mu}$$

de R ont pour images des éléments déterminés

$$m_1, m_{\nu_1}, m_{\nu_2}, \ldots, m_{\nu_\mu}$$

de M qui ont entre eux le même ordre de succession dans M

Digitized by Google

que les éléments correspondants dans R, et à l'élément $r_{\nu+1}$ de R on fera correspondre l'élément $m_{t_{\nu+1}}$ de M qui a le moindre indice dans M_0 et qui a, avec

$$m_1, m_{t_2}, m_{t_3}, \ldots, m_{t_\nu},$$

les mêmes relations de rang que $r_{\nu+1}$ avec $r_1, r_2, \ldots, r_\nu$ dans R.

De cette manière, nous avons adjoint à tous les éléments r_ν de R des éléments déterminés m_{t_ν} de M, et ces éléments ont le même ordre de succession que les éléments correspondants dans R.

Mais il nous faut encore montrer que les éléments m_{t_ν} comprennent tous les éléments m_ν ou, ce qui revient au même, que la série

$$1, t_2, t_3, \ldots, t_\nu, \ldots$$

n'est qu'une transposition de la série

$$1, 2, 3, \ldots, \nu, \ldots.$$

Nous démontrerons ceci en prouvant que *si* les éléments $m_1, m_2, \ldots, m_\nu$ sont obtenus par la correspondance, *il en est de même de l'élément suivant* $m_{\nu+1}$.

Prenons α assez grand pour que la suite

$$m_1, m_{t_2}, m_{t_3}, \ldots m_{t_\lambda}$$

contienne les éléments

$$m_{1'}, m_{2'}, m_{3'}, \ldots m_{\nu'},$$

(qui, par hypothèse, sont contenus dans la suite infinie $m_1, m_{t_2}, \ldots, m_{t_\nu}, \ldots$). Il peut arriver que $m_{\nu+1}$ se trouve parmi ces éléments $m_1, \ldots, m_{t_\lambda}$, et alors on a bien prouvé que $m_{\nu+1}$ est obtenu par la correspondance.

Mais si $m_{\nu+1}$ *n'est pas compris parmi les éléments*

$$m_1, m_{t_2}, m_{t_3}, \ldots m_{t_\lambda},$$

$m_{\nu+1}$ a alors avec ces éléments une relation de rang déter-

Digitized by Google

minée; il y a dans R une infinité d'éléments qui ont avec $r_1, r_2, \ldots, r_\lambda$ la même relation, soit $r_{\lambda+\sigma}$ celui d'entre eux qui a dans R_0 le plus petit indice.

On voit facilement alors que $m_{\nu+1}$ a, par rapport aux éléments,

$$m_1, m_{i_2}, m_{i_3}, \ldots, m_{\alpha_\lambda+\sigma-1}$$

la même position dans M que $r_{\lambda+\sigma}$ par rapport à

$$r_1, r_2, r_3, \ldots, r_{\lambda+\sigma-1},$$

dans R. Comme $m_1, m_2, \ldots, m_\nu$ ont déjà été obtenus par la représentation, $m_{\nu+1}$ est l'élément de moindre indice dans M_0 qui a la même position par rapport à

$$m_1, m_{i_2}, m_{i_3}, \ldots, m_{\alpha_\lambda+\sigma-1}.$$

D'après notre loi d'association on a donc

$$m_{\alpha_\lambda+\sigma} = m_{\nu+1}.$$

Notre correspondance nous donne donc bien l'élément $m_{\nu+1}$ et nous voyons ici que l'élément qui lui est adjoint est $r_{\lambda+\sigma}$.

Ainsi, notre loi d'association nous permet de représenter *l'ensemble* M *tout entier sur l'ensemble* R *entier;* M et R sont donc des ensembles semblables. C. Q. F. D.

Du théorème que nous venons de démontrer résultent par exemple les théorèmes suivants :

η *est le type de l'ensemble de tous les nombres rationnels négatifs et positifs, y compris zéro, rangés par grandeur croissante.*

η *est le type de l'ensemble des nombres rationnels plus grands que a et plus petits que b, rangés par grandeur croissante (a et b étant deux nombres réels quelconques* $a < b$*).*

η *est le type de l'ensemble de tous les nombres algébriques réels rangés par grandeur croissante.*

η *est le type de l'ensemble de tous les nombres algébriques rangés par grandeur croissante qui sont plus grands que a*

Digitized by Google

et plus petits que b, où a et b sont deux nombres réels quelconques, $a < b$.

Car tous ces ensembles ordonnés vérifient les trois conditions exigées de M dans notre théorème. (*Journal de Crelle*, t. LXXVII, p. 258.)

Si nous considérons de plus les ensembles de types $\eta + \eta$, $\eta\eta$, $(1 + \eta)\eta$, $(\eta + 1)\eta$, $(1 + \eta + 1)\eta$, on voit, d'après les définitions données au § 8, que ces trois conditions sont remplies pour chacun d'eux. Donc

$$\eta + \eta = \eta \tag{7}$$

$$\eta\eta = \eta \tag{8}$$

$$(1 + \eta)\eta = \eta \tag{9}$$

$$(\eta + 1)\eta = \eta \tag{10}$$

$$(1 + \eta + 1)\eta = \eta. \tag{11}$$

L'emploi répété des formules (7) et (8) nous conduit, pour un nombre fini ν, aux formules

$$\eta.\nu = \eta \tag{12}$$

$$\eta^\nu = \eta. \tag{13}$$

Au contraire, on voit facilement que pour $\nu > 1$, les types $1 + \eta$, $\eta + 1$, $\nu.\eta$, $1 + \eta + 1$, sont différents entre eux et différents de η.

D'ailleurs on a :

$$\eta + 1 + \eta = \eta. \tag{14}$$

Au contraire $\eta + \nu + \eta$ est différent de η pour $\nu > 1$.

Enfin il est bon d'observer que

$$^*\eta = \eta. \tag{15}$$

§ 10. — *Les séries fondamentales contenues dans les ensembles ordonnés transfinis.*

Considérons un ensemble transfini simplement ordonné quelconque M. Chaque partie de M est un ensemble ordonné. Il y

Digitized by Google

à certaines parties de M de type ω et ${}^*\omega$ qui paraissent être particulièrement importantes pour l'étude du type $\overline{M}$. Nous les nommons les *séries fondamentales du premier ordre contenues dans* M; les premières, de type ω, seront dites séries *ascendantes*, les autres, de type ${}^*\omega$, séries *descendantes*.

Comme nous nous bornerons à considérer des séries fondamentales *du premier ordre* (dans des recherches ultérieures nous emploierons aussi des *séries d'ordre supérieur*), nous les nommerons simplement ici *séries fondamentales*.

Une série fondamentale ascendante est de la forme

$$\{a_\nu\} \quad \text{où } a_\nu \prec a_{\nu+1} \tag{1}$$

et une série fondamentale descendante, de la forme

$$\{b_\nu\} \quad \text{où } b_\nu \succ b_{\nu+1}. \tag{2}$$

Dans toutes nos considérations, ν (ainsi que $\varkappa$, λ, μ) désignera un nombre cardinal fini quelconque ou aussi un type fini relatif à un nombre ordinal fini.

Nous disons que deux séries fondamentales ascendantes $\{a_\nu\}$ et $\{a'_\nu\}$ contenues dans M sont « liées » *(zusammengehörig)* et nous écrivons :

$$\{a_\nu\} \parallel \{a'_\nu\} \tag{3}$$

lorsqu'à chaque élément a_ν on peut adjoindre l'élément a'_λ tel que

$$a_\nu \prec a'_\lambda$$

et qu'à chaque élément a'_ν on peut adjoindre a_μ tel que

$$a'_\nu \prec a_\mu.$$

Deux séries fondamentales descendantes $\{b_\nu\}$ et $\{b'_\nu\}$ contenues dans M sont dites « liées » et nous écrivons

$$\{b_\nu\} \parallel \{b'_\nu\} \tag{4}$$

lorsqu'à chaque élément b_ν on peut adjoindre b'_λ tel que

$$b_\nu \succ b'_\lambda$$

Digitized by Google

et qu'à chaque élément b'_ν on peut adjoindre b_μ tel que

$$b'_\nu \succ b_\mu.$$

Une série fondamentale ascendante $\{a_\nu\}$ et une série descendante $\{b_\nu\}$ sont dites « liées » et nous écrivons

$$\{a_\nu\} \,||\, \{b_\nu\} \tag{5}$$

lorsque : 1° pour toutes les valeurs de μ et ν on a :

$$a_\nu \prec b_\mu$$

2° il y a en M *au plus un* élément m_0 (c'est-à-dire qu'il y en a un ou pas du tout) tel que pour toutes les valeurs de ν

$$a_\nu \prec m_0 \prec b_\nu.$$

Nous pouvons alors énoncer les théorèmes :

A. *Deux séries fondamentales qui sont liées à une troisième sont aussi liées entre elles.*

B. *Deux séries de même nature, dont l'une est une partie de l'autre, sont toujours liées.*

S'il existe dans M un élément m_0 qui ait, par rapport à la série fondamentale ascendante $\{a_\nu\}$ une position telle que

1° Pour toute valeur de ν

$$a_\nu \prec m_0.$$

2° Pour tout élément m de M qui est $\prec m_0$ il existe un certain nombre ν_0 tel que

$$a_\nu \succ m \quad \text{pour } \nu \geqq \nu_0,$$

nous appellerons m_0 un *élément limite de* $\{a_\nu\}$ *dans* M, ou encore un *élément principal de* M.

De même nous dirons aussi que m_0 est un *élément principal de* M ou un *élément limite de* $\{b_\nu\}$ *dans* M, si les conditions suivantes sont remplies :

1° Pour toute valeur de ν

$$b_\nu \succ m_0.$$

Digitized by Google

2° Pour tout élément m de M qui est $\succ m_0$, il existe un certain nombre ν_0 tel que

$$b_\nu \prec m \quad \text{pour } \nu \geqq \nu_0.$$

Une série fondamentale ne peut avoir plus d'un élément limite dans M; mais M a en général plusieurs éléments principaux.

On reconnaît facilement l'exactitude des propositions :

C. *Si une série fondamentale a un élément limite dans* M, *toutes les séries fondamentales liées avec elle ont dans* M *le même élément limite.*

D. *Si deux séries fondamentales (de même nature ou de nature différente) ont le même élément limite, elles sont liées entre elles.*

Si M et M′ sont deux ensembles ordonnés semblables de sorte que

$$\overline{M} = \overline{M}' \tag{6}$$

et si l'on considère *une application quelconque* des deux ensembles, on voit facilement que les théorèmes suivants sont exacts :

E. *A toute série fondamentale de* M *correspond comme image une série fondamentale de même nature, et réciproquement; à des séries fondamentales liées de* M *correspondent des séries fondamentales liées de* M′, *et réciproquement.*

F. *Si une série fondamentale de* M *possède un élément limite dans* M, *la série fondamentale correspondante de* M′ *a un élément limite dans* M′ ; *ces deux éléments limites sont images l'un de l'autre dans l'application.*

G. *Les éléments principaux de* M *ont pour images les éléments principaux de* M′ *et réciproquement.*

Un ensemble M dont tous les éléments sont des éléments principaux est dit un *ensemble dense (insichdicht).*

Si toute série fondamentale de M a en M un élément limite, nous disons que M est un *ensemble enchaîné (abgeschlossene).*

Digitized by Google

Un ensemble qui est à la fois dense et enchaîné est dit un *ensemble parfait (perfecte Menge).*

Si un ensemble possède l'un quelconque de ces trois attributs, il en est de même de tout ensemble semblable; ce sont donc aussi des propriétés des types correspondants et il y a, par suite, des *types denses,* des *types enchaînés,* des *types parfaits* et aussi des types *partout denses* (§ 9).

Par exemple, η est un type dense; d'après le § 9, il est aussi partout dense, mais il n'est pas enchaîné.

ω et ${}^*\omega$ n'ont aucun élément principal; au contraire, $\omega + \nu$ et $\nu + {}^*\omega$ ont chacun un élément principal et sont des types enchaînés.

Le type $\omega.3$ a deux éléments principaux, mais n'est pas enchaîné; le type $\omega.3 + \nu$ a trois éléments principaux et est enchaîné.

§ 11. — *Le type θ du continu linéaire* X.

Nous arrivons maintenant à l'étude du type de l'ensemble $X = \{x\}$ de tous les nombres réels x qui sont ≥ 0 et ≤ 1, rangés dans leur ordre naturel, de sorte que pour deux éléments arbitraires x et x' on ait:

(1) $\qquad x \prec x'$ dans le cas où $x < x'$.

Soit θ ce type.

(2) $\qquad \overline{X} = \theta.$

La théorie élémentaire des nombres rationnels et irrationnels montre que chaque série fondamentale $\{x_\nu\}$ de X a un élément limite ν_0 dans X, et que, réciproquement, tout élément x de X est un élément limite de séries fondamentales liées de X. Donc X est un *ensemble parfait,* θ est un *type parfait.*

Mais cela ne caractérise pas encore suffisamment θ, nous avons à considérer bien plus encore la propriété suivante de X:

X *contient* l'ensemble R de η étudié au § 9, et même *de telle*

Digitized by Google

façon que, entre deux éléments arbitraires x_0 *et* x_1 de X, il y ait toujours des éléments de R.

Nous voulons montrer maintenant que l'ensemble de ces propriétés caractérise complètement le type θ du contenu linéaire, de sorte que l'on a le théorème :

« *Si un ensemble ordonné* M *présente les caractères suivants : 1° il est parfait, 2° il contient un ensemble* S *de nombre cardinal* $\overline{\overline{S}} = \aleph_0$, *tel qu'entre deux éléments arbitraires* m_0 *et* m_1 *de* M, *il existe toujours des éléments de* S, *on a* $\overline{\overline{M}} = \theta$. »

Démonstration. — Si S a un élément de rang inférieur à tous les autres ou un élément de rang supérieur à tous les autres, ceux-ci, considérés comme éléments de M, conservent en vertu de 2° le même caractère ; nous pouvons donc les séparer de S sans que cet ensemble perde, relativement à M, la propriété exprimée en 2°.

Nous supposons donc dorénavant que S n'ait pas d'élément de rang inférieur ou supérieur à tous les autres ; d'après le § 9, S a alors le type η.

Car, comme S est une partie de M, la 2° condition exprime qu'entre deux éléments s_0 et s_1 de S, il existe d'autres éléments de S. D'ailleurs nous avons $\overline{\overline{S}} = \aleph_0$.

Les deux ensembles S et R sont par suite semblables.

$$S \backsimeq R. \tag{3}$$

Prenons pour base une *représentation* quelconque de R sur S. Nous allons montrer qu'il en résulte une représentation déterminée de X sur M, et cela de la manière suivante :

A tous les éléments de X qui appartiennent à l'ensemble R, nous ferons correspondre les éléments de M qui appartiennent aussi à S et précisément ceux qui leur correspondaient dans la représentation de R sur S.

Mais si x_0 est un élément de X n'appartenant pas à R, on peut le considérer comme l'élément limite d'une série fondamentale $\{x_\nu\}$ contenue dans X et qui peut être remplacée par

Digitized by Google

une série fondamentale $\{r_{\varkappa_\nu}\}$ qui lui est liée et qui est contenue dans R. A cette dernière série correspond une série fondamentale $\{s_{\lambda_\nu}\}$ de S et de M qui, en vertu de 1°, est limitée par un élément m_0 de M qui n'appartient pas à S (F, § 10). Cet élément m_0 de M (qui reste le même lorsqu'on remplace les séries fondamentales $\{x_\nu\}$ et $\{r_{\varkappa_\nu}\}$ par une autre quelconque de limite x_0 [E, C, D, § 10]) sera l'image de x_0. Inversement, on fait correspondre à tout élément m_0 de M qui n'appartient pas à S, un élément bien déterminé x_0 de X qui n'appartient pas à R et dont m_0 est l'image.

De cette manière, on établit entre X et M une correspondance biuniforme dont il faut montrer qu'elle est une *application* des deux ensembles.

Cela est immédiat pour les éléments de X et de M qui appartiennent respectivement aux ensembles R et S.

Comparons maintenant un élément r de R à un élément x_0 de X qui n'appartient pas à R; soient s et m_0 les éléments correspondants de M.

Si $r < x_0$, il y a une série fondamentale ascendante $\{r_{\varkappa_\nu}\}$ qui est limitée par x_0 et il existe un certain nombre ν_0 tel que

$$r < r_{\varkappa_\nu} \quad \text{pour } \nu \geqq \nu_0.$$

L'image de $\{r_{\varkappa_\nu}\}$ dans M est une série fondamentale ascendante $\{s_{\lambda_\nu}\}$ qui est limitée dans M par m_0 et l'on a (§ 10): 1° $s_{\lambda_\nu} \prec m_0$ pour toute valeur de ν; 2° $s \prec s_{\lambda_\nu}$ pour $\nu \geqq \nu_0$; donc (§ 7) $s \prec m_0$.

Si $r > x_0$, on trouve de même $s \succ m_0$.

Si nous considérons enfin deux éléments x_0 et x'_0 de X qui n'appartiennent pas à R, et les deux éléments correspondants de M, m_0 et m'_0, on montre par des considérations analogues que lorsque $x_0 < x'_0$, on a aussi $m_0 \prec m'_0$.

La démonstration de la similitude de X et de M est donc faite et l'on a :

$$\overline{M} = \theta.$$

Halle, mars 1895.

Digitized by Google

2me ARTICLE[1]

§ 12.

Parmi les ensembles simplement ordonnés, il convient de donner une place toute particulière aux *ensembles bien ordonnés (wohlgeordnete Menge);* leurs types ordinaux, que nous nommerons *nombres ordinaux (Ordnungszahl),* donnent l'élément naturel d'une définition précise des puissances ou nombres cardinaux transfinis supérieurs. Cette définition est tout à fait conforme à celle que le système de tous les nombres entiers ν nous donna pour le plus petit nombre cardinal transfini alef-zéro.

Nous disons qu'un ensemble simplement ordonné F (§ 7) est *bien ordonné* lorsque ses éléments f *s'échelonnent* à partir d'un élément f_1, dans une succession déterminée, de telle sorte que les deux conditions suivantes soient remplies :

I. *Il y a dans* F *un élément initial ou de rang le plus bas,* f_1.

II. *Si* F′ *est une partie de* F, *et si* F *possède un ou plusieurs éléments de rang plus élevé que tous les éléments de* F′, *il existe un élément* f' *de* F *qui suit immédiatement l'ensemble* F′, *de sorte qu'il n'y ait dans* F *aucun élément que son rang place entre* F′ *et* f' [2].

En particulier, tout élément f de F qui n'est pas l'élément d'ordre le plus élevé, est suivi d'un autre élément déterminé f' de rang immédiatement supérieur; ceci résulte de la condi-

---

(1) Publié dans les *Mathematische Annalen.* Bd. 49, p. 207-246.

(2) Sauf les termes employés, cette définition coïncide tout à fait avec celle qui fut donnée dans le volume XXI des *Math. Annalen,* p. 548 (*Grundlagen e allgem. Mannigfalligkeitslehre,* p. 4).

Digitized by Google

tion II lorsqu'on choisit pour F' l'élément unique f. De plus, s'il existe dans F une suite infinie d'éléments échelonnés

$$e' \prec e'' \prec e''' \ldots e^{(\nu)} \prec e^{(\nu+1)} \ldots$$

telle qu'il y ait dans F des éléments de rang supérieur à celui de tous les $e^{(\nu)}$ et si l'on prend pour F' l'ensemble $\{e^{(\nu)}\}$, la condition II affirme l'existence d'un élément f' possédant les deux propriétés suivantes : 1° $f' \succ e^{(\nu)}$ pour toutes les valeurs de ν; 2° il n'y a dans F aucun élément g tel que l'on ait à la fois

$$g \prec f' \qquad g \succ e^{(\nu)}$$

pour toutes les valeurs de ν.

Par exemple, les trois ensembles

$$(a_1, a_2, \ldots, a_\nu, \ldots)$$
$$(a_1, a_2, \ldots, a_\nu, \ldots, b_1, b_2, \ldots, b_\mu, \ldots)$$
$$(a_1, a_2, \ldots, a_\nu, \ldots, b_1, b_2, \ldots, b_\mu, \ldots, c_1, c_2, c_3),$$

où

$$a_\nu \prec a_{\nu+1} \prec b_\mu \prec b_{\mu+1} \prec c_1 \prec c_2 \prec c_3$$

sont bien ordonnés. Les deux premiers n'ont pas d'élément supérieur, le troisième a l'élément supérieur c_3; dans le deuxième et le troisième, l'élément b_1 vient immédiatement après tous les a_ν; dans le troisième, l'élément c_4 vient immédiatement après tous les a_ν et b_μ.

Dans la suite, nous étendrons à des groupes d'éléments, la signification des signes $\prec$ et $\succ$, introduits au § 7 pour marquer la position relative de deux éléments; ainsi les formules

$$M \prec N$$
$$M \succ N$$

exprimeront respectivement que, dans un ordre de succession donné, tous les éléments de l'ensemble M ont des rangs inférieurs ou supérieurs à ceux des éléments de l'ensemble N.

A. *Toute partie* F_1 *d'un ensemble bien ordonné* F *a un élément initial.*

Digitized by Google

Démonstration.— Si l'élément initial f_1 de F appartient à F_1, il en est en même temps l'élément initial. S'il n'en est pas ainsi, soit F' l'ensemble de tous les éléments de F qui ont un rang inférieur à celui de tous les éléments de F_1; il n'y a aucun élément de F entre F' et F_1.

L'élément f' qui, d'après II, suit immédiatement F', appartient donc nécessairement à F_1 et en est l'élément initial.

B. *Si un ensemble simplement ordonné* F *est tel que* F *et toutes ses parties ont un élément initial,* F *est un ensemble bien ordonné.*

Démonstration.— La condition I est remplie puisque F a un élément initial.

Soit F' une partie de F telle qu'il y ait dans F un ou plusieurs éléments $\succ$ F'; l'ensemble F_1 de tous ces éléments a un élément initial f' qui suit immédiatement l'ensemble F'. La condition II est donc remplie et par suite F est un ensemble bien ordonné.

C. *Toute partie* F' *d'un ensemble bien ordonné est aussi un ensemble bien ordonné.*

Démonstration.— D'après le théorème A, F' et toute partie F'' de F' (qui est également partie de F) a un élément initial; F' est donc, d'après le théorème B, un ensemble bien ordonné.

D. *Tout ensemble* G *semblable à un ensemble bien ordonné* F *est aussi un ensemble bien ordonné.*

Démonstration. — Il résulte immédiatement de la définition de la similitude (§ 7) que tout ensemble N, semblable à un ensemble M ayant un élément initial, possède aussi un élément initial.

Puisque G est semblable à F et que F, comme ensemble bien ordonné, a un élément initial. il en est de même de G.

De même, chaque partie G' de G a un élément initial; car une application de G sur F fait correspondre à l'ensemble G' une partie F' de F.

$$G' \simeq F'.$$

Digitized by Google

Mais F′ a, d'après le théorème A, un élément initial; il en est de même pour G′. Ainsi G et toutes ses parties G′ ont un élément initial; d'après le théorème B, c'est donc un ensemble bien ordonné.

E. *Si dans un ensemble bien ordonné* G *on substitue, à la place de tous ses éléments* g, *des ensembles bien ordonnés* F_g *de sorte que si* $g \prec g'$, *on ait aussi* $F_g \prec F_{g'}$, *l'ensemble* H *obtenu de cette manière par la réunion de tous les ensembles* F_g *est un ensemble bien ordonné.*

Démonstration. — H, ainsi que toute partie H_1 de H, a un élément initial, ce qui, d'après le théorème B, caractérise H comme ensemble bien ordonné. En effet, si g_1 est l'élément initial de G, l'élément initial de F_{g_1} sera aussi l'élément initial de H.

De plus, les éléments d'une partie H_1 de H appartiennent à des ensembles F_g déterminés qui, pris ensemble, forment une partie de l'ensemble bien ordonné $\{F_g\}$, composé de tous les éléments F_g, et semblable à l'ensemble G; si F_{g_0} est l'élément initial de cette partie, l'élément initial de la partie H_1 contenue dans F_{g_0} est aussi élément initial de H_1.

§ 13. — *Les segments des ensembles bien ordonnés.*

Soit f un élément différent de l'élément initial f_1 de l'ensemble bien ordonné F; l'ensemble A de tous les éléments de F qui sont $\prec f$ sera nommé un *segment de* F (*Abschnitt von* F) et, d'une façon plus précise, le segment de F déterminé par l'élément f. Au contraire, l'ensemble R de tous les autres éléments de F, y compris f, sera appelé le *reste de* F, ou mieux le reste de F déterminé par l'élément f. Le théorème C, § 12, prouve que les ensembles A et R sont bien ordonnés, et nous pouvons écrire, en vertu des § 8 et 12,

(1) $\quad F = (A, R)$

(2) $\quad R = (f, R')$

(3) $\quad A \prec R.$

Digitized by Google

R′ est la partie de R qui suit l'élément initial f et se réduit à zéro, dans le cas où R n'a pas d'autre élément que f.

Si nous prenons, par exemple, l'ensemble bien ordonné

$$F = (a_1, a_2, \ldots, a_\nu, \ldots, b_1, b_2, \ldots, b_\mu, \ldots, c_1, c_2, c_3)$$

l'élément a_2 détermine le segment

$$(a_1, a_2)$$

et le reste

$$(a_2, a_4, \ldots, a_{\nu+2}, \ldots, b_1, b_2, \ldots, b_\mu, \ldots, c_1, c_2, c_3);$$

l'élément b_1 détermine le segment

$$(a_1, a_2, \ldots, a, \ldots)$$

et le reste

$$(b_1, b_2, \ldots, b_\mu, \ldots, c_1, c_2, c_3);$$

enfin l'élément c_2 détermine le segment

$$(a_1, \ldots, a_2, \ldots, a_\nu, \ldots, b_1, b_2, \ldots, b_\mu, \ldots, c_1)$$

et le reste

$$(c_2, c_3)$$

Si A et A′ sont deux segments de F déterminés respectivement par les deux éléments f et f', tels que

$$f' \prec f \tag{4}$$

A′ est un segment de A

Nous nommerons alors A′ *le plus petit* et A *le plus grand* segment de F

$$A' < A. \tag{5}$$

Dans le même sens nous pouvons dire aussi de A qu'il est plus petit que F.

$$A < F. \tag{6}$$

Digitized by Google

A. *Si deux ensembles bien ordonnés semblables* F *et* G, *sont appliqués l'un sur l'autre, à chaque segment* A *de* F *correspond un segment semblable* B *de* G, *et à chaque segment* B *de* G *un segment semblable* A *de* F, *et les éléments* f *et* g, *qui déterminent les segments* A *et* B *ainsi appliqués, se correspondent toujours l'un à l'autre dans l'application.*

Démonstration. — Supposons que l'on ait appliqué l'un sur l'autre deux ensembles simplement ordonnés semblables M et N; soient m et n deux éléments correspondants, M' l'ensemble de tous les éléments de M qui sont $\prec m$, N' l'ensemble de tous les éléments de N qui sont $\prec n$; dans ces conditions, l'application fait correspondre M' et N'. Car, à chaque élément m' de M, qui est $\prec m$, doit correspondre (§ 7) un élément n' de N qui est $\prec n$, et réciproquement.

Si l'on applique ce théorème général aux ensembles bien ordonnés F et G, on obtient la proposition à démontrer.

B. *Un ensemble bien ordonné* F *n'est semblable à aucun de ses segments* A.

Supposons que $F \backsimeq A$, et considérons une application de F sur A. D'après le théorème A, le segment A de F aura pour image un segment A' de A, tel que $A' \backsimeq A$. On aurait donc ainsi $A' \backsimeq F$ et $A' < A$. Par le même procédé on déduirait de A' un segment plus petit $A'' \backsimeq F$ et $A'' < A'$ et ainsi de suite.

Nous obtiendrions ainsi une série *nécessairement infinie*

$$A > A' > A'' \ldots A^{(\nu)} > A^{(\nu+1)} \ldots$$

de segments de F devenant de plus en plus petits, mais toujours semblables à l'ensemble F.

En désignant par f, f', f'', ..., $f^{(\nu)}$..., les éléments qui déterminent ces segments, nous aurions

$$f \succ f' \succ f'' \ldots f^{(\nu)} \succ f^{(\nu+1)} \ldots$$

et par suite la série infinie

$$(f, f', f'', \ldots, f^{(\nu)}, \ldots)$$

Digitized by Google

formerait une partie de F où aucun élément n'aurait le rang le plus bas.

Mais, d'après le théorème A, § 12, de telles parties de F *ne peuvent exister*. L'hypothèse d'une application de F sur l'un de ses segments conduit donc à une contradiction, et par suite l'ensemble F n'est semblable à aucun de ses segments.

Mais si, d'après le théorème B, un ensemble bien ordonné n'est semblable à aucun de ses segments, il y a toujours, si F est *infini*, *d'autres parties* de F qui lui sont semblables. Par exemple, l'ensemble

$$(a_1, a_2, \ldots, a_\nu, \ldots)$$

est semblable à l'un quelconque de ses restes.

$$(a_{\alpha+1}, a_{\alpha+2}, \ldots, a_{\alpha+\nu}, \ldots)$$

Il est d'ailleurs remarquable que nous puissions adjoindre à la proposition B la suivante :

C. *Un ensemble bien ordonné* F *n'est semblable à aucune partie de l'un quelconque de ses segments* A.

Démonstration. — Supposons que F′ soit une partie d'un segment A de F, et que F′ $\simeq$ F. Considérons une application de F sur F′; d'après le théorème A, le segment A de F aura pour image un segment F″ de l'ensemble bien ordonné F′; ce segment serait déterminé par l'élément f' de F′. Mais f' est aussi élément de A et détermine un segment A′ de A, dont F″ est une partie.

L'hypothèse de l'existence d'une partie F′ d'un segment A de F, telle que F′ $\simeq$ F, nous permet donc de construire une partie F″ d'un segment A′ de A, telle que F″ $\simeq$ A.

Ce procédé de déduction nous donne ensuite une partie F‴ d'un segment A″ de A′, telle que F‴ $\simeq$ A′. Nous obtenons ainsi, en poursuivant, comme dans la démonstration du théorème B, une série nécessairement infinie de segments de F devenant de plus en plus petits

$$A > A' > A'' \ldots A^{(\nu)} > A^{(\nu+1)} \ldots.$$

Digitized by Google

Dans la suite infinie des éléments qui déterminent ces segments

$$f \succ f' \succ f'' \ldots f^{(\nu)} \succ f^{(\nu+1)} \ldots$$

aucun élément n'aurait le rang le plus bas, ce qui est impossible d'après le théorème A, § 12. Il n'y a donc aucune partie F' d'un segment A de F, telle que $F' \backsimeq F$.

D. *Deux segments différents* A *et* A' *d'un ensemble bien ordonné* F *ne sont jamais semblables.*

Démonstration. — Si $A' < A$, A' est un segment de l'ensemble bien ordonné A, et par suite ne peut lui être semblable (théorème B).

E. *Deux ensembles bien ordonnés semblables* F *et* G *ne sont applicables l'un sur l'autre que d'une seule manière.*

Démonstration. — Supposons qu'il y ait deux applications différentes de F sur G, et soit f un élément de F, à qui correspondraient, par les deux applications, des images g et g' différentes dans G. Soient A le segment de F déterminé par f, B et B' les segments de G déterminés par g et g'. Le théorème A prouve que

$$A \backsimeq B \quad \text{et} \quad A \backsimeq B';$$

donc on aurait aussi $B \backsimeq B'$, ce qui est contraire au théorème D.

F. *Si* F *et* G *sont deux ensembles bien ordonnés, un segment* A *de* F *ne peut avoir plus d'un segment* B *à lui semblable dans* G.

Démonstration. — S'il y avait dans G deux segments B et B' semblables au segment A de F, les segments B et B' seraient aussi semblables, ce qui est contraire au théorème D.

G. *Si* A *et* B *sont deux segments semblables de deux ensembles bien ordonnés* F *et* G, *tout segment* A' *de* F *plus petit que* A ($A' < A$) *est semblable à un segment* B' *de* G *plus petit que* B ($B' < B$), *et inversement.*

Digitized by Google

La démonstration résulte du théorème A appliqué aux deux ensembles semblables A et B.

H. *Si* A *et* A′ *sont deux segments d'un ensemble bien ordonné* F, *et* B *et* B′ *les segments à eux semblables d'un ensemble bien ordonné* G, *la condition* $A' < A$ *entraîne* $B' < B$.

La démonstration résulte des théorèmes F et G.

I. *Si un segment* B *d'un ensemble bien ordonné* G *n'est semblable à aucun segment d'un ensemble bien ordonné* F, *il en est de même pour tout segment* $B' > B$ *de* G *et pour* G *lui-même.*

La démonstration résulte du théorème G.

K. *Si chaque segment* A *d'un ensemble bien ordonné* F *est semblable à un segment déterminé* B *de l'ensemble bien ordonné* G, *et si chaque segment* B *de* G *est semblable à un segment* A *de* F, *les deux ensembles* F *et* G *sont semblables* ($F \simeq G$).

Démonstration. — Nous pouvons appliquer F et G l'un sur l'autre d'après la loi suivante :

L'élément initial f_1 de F correspondra à l'élément initial g_1 de G. Un autre élément $f \succ f_1$ détermine un segment A de F, auquel correspond par hypothèse un segment semblable unique B de G; l'élément g de G qui détermine le segment B sera l'image de f. De même un élément $g \succ g_1$ détermine dans G un segment B, auquel correspond par hypothèse un segment semblable unique A de F; l'élément f de F, qui détermine le segment A sera l'image de g.

Il est facile de voir que la correspondance biuniforme de F et G, définie de cette manière, est une application au sens du § 7.

Si f et f' sont deux éléments arbitraires de F, g et g' les éléments qui leur correspondent dans G, A, A′, B et B′ les segments déterminés respectivement par f, f', g, g', la condition

$$f' \prec f \quad \text{ou} \quad A' < A$$

Digitized by Google

entraîne, d'après le théorème H,

$$B' < B$$

et par suite

$$g' \prec g.$$

L. *Si chaque segment* A *d'un ensemble bien ordonné* F *est semblable à un segment déterminé* B *d'un ensemble bien ordonné* G, *et si, au contraire, il y a au moins un segment de* G *qui ne soit semblable à aucun segment de* F, *il existe un segment déterminé* B_1 *de* G, *tel que* $B_1 \backsimeq F$.

Démonstration. — Considérons l'ensemble de tous les segments de G qui ne sont semblables à aucun segment de F; parmi eux il doit y en avoir un plus petit que tous les autres que nous nommons B_1. Ceci résulte de ce que, d'après le théorème A, § 12, l'ensemble des éléments qui déterminent tous ces segments, possède un élément de rang le plus bas; le segment B_1 de G qu'il détermine, est plus petit que tous les autres. D'après le théorème I, chaque segment de G qui est $> B_1$, n'admet dans F aucun segment semblable; par suite, tous les segments B de G, qui ont dans F des segments semblables, sont tous plus petits que B_1 et même à tout segment $B < B_1$ correspond un segment semblable A de F, puisque B_1 est le plus petit segment de G qui n'est semblable à aucun segment de F.

Ainsi tout segment A de F est semblable à un segment B de B_1, et tout segment B de B_1 à un segment A de F; d'après le théorème K, on a donc

$$F \backsimeq B_1.$$

M. *Si l'un au moins des segments de l'ensemble bien ordonné* G, *n'est semblable à aucun segment de l'ensemble bien ordonné F, tout segment* A *de* F *est semblable à un segment* B *de* G.

Démonstration. — Soit B_1 le plus petit segment de G auquel ne correspond aucun segment semblable dans F. (Voir la

Digitized by Google

démonstration de L.) S'il y avait dans F des segments n'admettant dans G aucun segment semblable, l'un d'eux serait plus petit que tous les autres, nous le nommons A_1. A chaque segment de A_1 correspondrait alors un segment semblable de B_1 et à chaque segment de B_1 un segment semblable de A_1. Donc, d'après le théorème K,

$$B_1 \simeq A_1.$$

Mais ceci est contraire à l'hypothèse qu'aucun segment de F n'est semblable à B_1. Il ne peut donc y avoir dans F aucun segment qui ne corresponde à un segment semblable de G.

N. *Si* F *et* G *sont deux ensembles bien ordonnés, il peut se présenter trois cas : 1°* F *et* G *sont semblables; 2° un segment déterminé* B_1 *de* G *est semblable à* F; *3° un segment déterminé* A_1 *de* F *est semblable à* G. *Chacun de ces cas exclut les deux autres.*

Démonstration. — F peut se comporter de trois façons différentes relativement à G :

1° Tout segment A de F est semblable à un segment B de G et inversement;

2° Tout segment A de F est semblable à un segment B de G; par contre, un segment de G au moins, n'est semblable à aucun segment de F;

3° Tout segment B de G est semblable à un segment A de F; par contre, un segment de F au moins, n'est semblable à aucun segment de G.

Le cas où un segment de F n'est semblable à aucun segment de G, et aussi un segment de G n'est semblable à aucun segment de F, est exclu par le théorème M.

Dans le premier cas, le théorème K montre que

$$F \simeq G.$$

Dans le deuxième cas, le théorème L affirme qu'il y a un segment B_1 de G tel que

$$B_1 \simeq F$$

Digitized by Google

et dans le troisième cas, qu'il y a un segment A_1 de F tel que

$$A_1 \backsimeq G.$$

Mais on ne peut avoir en même temps $F \backsimeq G$ et $F \backsimeq B_1$, car il en résulterait $G \backsimeq B_1$, ce qui est contraire au théorème B; de même, on ne peut avoir à la fois $F \backsimeq G$ et $G \backsimeq A_1$.

De même aussi, l'existence simultanée de $F \backsimeq B_1$ et $G \backsimeq A_1$ est impossible; car, d'après le théorème A, la condition $F \backsimeq B_1$ entraîne l'existence d'un segment B'_1 de B_1 tel que $A_1 \backsimeq B'_1$. Nous aurions donc aussi $G \backsimeq B'_1$, ce qui est contraire au théorème B.

O. *Si une partie* F' *d'un ensemble bien ordonné* F *n'est semblable à aucun segment de* F, *elle est semblable à* F *lui-même.*

Démonstration. — D'après le théorème C, § 12, F' est un ensemble bien ordonné. Si F' n'était semblable ni à F, ni à une partie de F, il y aurait, d'après le théorème N, un segment F'_1 de F' qui serait semblable à F. Mais F'_1 est une partie de ce segment A de F qui est déterminé par l'élément qui détermine le segment F'_1 de F. Par suite, l'ensemble F devrait être semblable à une partie d'un de ses segments, ce qui est contraire au théorème C.

§ 14. — *Les nombres ordinaux des ensembles bien ordonnés.*

D'après le § 7, chaque ensemble simplement ordonné M a un type ordinal déterminé $\overline{M}$; c'est le concept général qui résulte de M lorsque, en tenant compte de l'ordre de succession des éléments, on fait abstraction de leur nature, de sorte qu'ils deviennent de simples unités ayant des positions relatives déterminées. *Tous les ensembles semblables entre eux, et seulement ceux-ci, possèdent le même type ordinal.*

Le type ordinal d'un ensemble bien ordonné F sera nommé un *nombre ordinal (Ordnungszahl).*

Digitized by Google

Si α et β sont deux nombres ordinaux arbitraires, ils peuvent se comporter, l'un par rapport à l'autre, de trois façons différentes. Soient, en effet, deux ensembles bien ordonnés F et G, tels que

$$\overline{F} = \alpha \qquad \overline{G} = \beta;$$

d'après le théorème N, § 13, trois cas, s'excluant l'un l'autre, peuvent se présenter :

1° $$F \backsim G.$$

2° Il y a un segment déterminé B_1 de G, tel que

$$F \backsim B_1.$$

3° Il y a un segment déterminé A_1 de F, tel que

$$G \backsim A_1.$$

Comme on le voit facilement, ces relations sont encore conservées lorsque F et G sont remplacés par des ensembles respectivement semblables F′ et G′; il en résulte que les types α et β ont, l'un relativement à l'autre, trois positions qui s'excluent mutuellement.

Dans le premier cas, $\alpha = \beta$; *dans le deuxième, nous dirons que* α *est* $< \beta$; *dans le troisième que* α *est* $> \beta$.

Nous obtenons ainsi le théorème :

A. *Si* α *et* β *sont deux nombres ordinaux quelconques, l'on a : ou* $\alpha = \beta$, *ou* $\alpha < \beta$, *ou* $\alpha > \beta$.

De la définition de ces relations de grandeur, il résulte facilement :

B. *Si l'on a trois nombres ordinaux,* α, β, γ, *tels que* $\alpha < \beta$, $\beta < \gamma$, *on a aussi* $\alpha < \gamma$.

Les nombres ordinaux forment ainsi, rangés par ordre de grandeur, un ensemble simplement ordonné; nous montrerons plus tard que c'est un ensemble *bien ordonné.*

Les opérations de l'addition et de la multiplication des types ordinaux des ensembles simplement ordonnés, que nous avons

Digitized by Google

définis au § 8, sont évidemment applicables aux nombres ordinaux.

Si $\alpha = \overline{F}$ et $\beta = \overline{G}$, où F et G sont deux ensembles bien ordonnés, on a :

$$\alpha + \beta = \overline{(F, G)}. \tag{1}$$

L'ensemble-somme (F, G) est évidemment un ensemble bien ordonné ; nous avons ainsi le théorème :

C. *La somme de deux nombres ordinaux est toujours un nombre ordinal.*

Dans la somme $\alpha + \beta$, α s'appelle l'*augendus* et β l'*addendus*.

Puisque F est un segment de (F, G), on a toujours :

$$\alpha < \alpha + \beta. \tag{2}$$

Par contre, G n'est pas un segment, mais un reste de (F, G) ; il peut donc, comme nous l'avons vu au § 13, être semblable à l'ensemble (F, G) ; si cela n'est pas, G est semblable à un segment de (F, G), d'après le théorème O, § 13. Donc

$$\beta \leq \alpha + \beta. \tag{3}$$

Nous avons ainsi :

D. *La somme de deux nombres ordinaux est toujours supérieure à l'augendus et supérieure ou égale à l'addendus. L'égalité* $\alpha + \beta = \alpha + \gamma$ *entraîne toujours* $\beta = \gamma$.

En général, $\alpha + \beta$ et $\beta + \alpha$ ne sont pas égaux. Au contraire, si γ est un troisième nombre ordinal, on a :

$$(\alpha + \beta) + \gamma = \alpha + (\beta + \gamma), \tag{4}$$

c'est-à-dire :

E. *La loi associative gouverne l'addition des nombres ordinaux.*

Si dans l'ensemble G de type β, on remplace chaque élément g par un ensemble F_g de type α, on obtient un ensemble

Digitized by Google

bien ordonné H (th. E, § 12) dont le type est complètement déterminé par les types α et β et est appelé le produit $\alpha.\beta$.

(5) $$\overline{F_v} = \alpha;$$

(6) $$\alpha.\beta = \overline{H}.$$

F. *Le produit de deux nombres ordinaux est toujours un nombre ordinal.*

Dans le produit $\alpha.\beta$, α s'appelle le *multiplicande*, β le *multiplicateur*.

En général, $\alpha.\beta$ *et* $\beta.\alpha$ *ne sont pas égaux.* Mais on a (§ 8) :

(7) $$(\alpha.\beta).\gamma = \alpha.(\beta.\gamma),$$

c'est-à-dire :

G. *La loi associative gouverne la multiplication des nombres ordinaux.*

La loi distributive n'est applicable, en général, que sous la forme suivante :

(8) $$\alpha.(\beta + \gamma) = \alpha\beta + \alpha\gamma.$$

Quant à la grandeur du produit, on voit facilement que :

H. *Si le multiplicateur est plus grand que* 1, *le produit de deux nombres ordinaux est toujours supérieur au multiplicande et supérieur ou égal au multiplicateur. L'égalité* $\alpha\beta = \alpha\gamma$ *entraine toujours* $\beta = \gamma$.

D'ailleurs, on a évidemment :

(9) $$\alpha.1 = 1.\alpha = \alpha.$$

Parlons maintenant de l'opération de la soustraction. Si α et β sont deux nombres ordinaux tels que $\alpha < \beta$, il existe toujours un nombre ordinal déterminé, que nous nommons $\beta - \alpha$ et qui vérifie l'équation

(10) $$\alpha + (\beta - \alpha) = \beta.$$

Digitized by Google

Car si $G = \beta$, il y a dans G un segment B tel que $\overline{B} = \alpha$; en nommant S le reste correspondant, nous avons :

$$G = (B, S),$$
$$\beta = \alpha + \overline{S},$$

et ainsi

$$\beta - \alpha = \overline{S}. \tag{11}$$

La détermination de $\beta - \alpha$ résulte de ce que le segment B de G, et par suite le reste S, sont parfaitement déterminés (th. D, § 13).

Nous déduisons encore des formules (4), (8), (10) les suivantes :

$$(\gamma + \beta) - (\gamma + \alpha) = \beta - \alpha; \tag{12}$$

$$\gamma(\beta - \alpha) = \gamma\beta - \gamma\alpha. \tag{13}$$

Il est à remarquer que l'on peut toujours faire la somme d'un nombre infini de nombres ordinaux; cette somme est un nombre ordinal déterminé, dépendant de l'ordre de succession des ensembles sommés.

Soit par exemple

$$\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_\nu, \ldots$$

une suite simplement infinie quelconque de nombres ordinaux :

$$\beta_\nu = \overline{G_\nu} \tag{14}$$

l'ensemble

$$G = (G_1, G_2, \ldots, G_\nu, \ldots) \tag{15}$$

est un ensemble bien ordonné (th. E, § 12) dont le nombre ordinal β représente la somme des β_ν. Nous avons ainsi :

$$\beta_1 + \beta_2 + \ldots + \beta_\nu + \ldots = \overline{G} = \beta, \tag{16}$$

et l'on a toujours, comme il résulte facilement de la définition du produit :

$$\gamma(\beta_1 + \beta_2 + \ldots + \beta_\nu + \ldots) = \gamma\beta_1 + \gamma\beta_2 + \ldots + \gamma\beta_\nu + \ldots \tag{17}$$

Digitized by Google

En posant

(18) $$\alpha_\nu = \beta_1 + \beta_2 + \ldots + \beta_\nu,$$

il vient

(19) $$\alpha_\nu = \overline{(G_1, G_2, \ldots, G_\nu)}.$$

De plus

(20) $$\alpha_{\nu+1} > \alpha_\nu$$

et les nombres β_ν s'expriment d'après (10), à l'aide des nombres α comme il suit :

(21) $$\beta_1 = \alpha_1 \qquad \beta_{\nu+1} = \alpha_{\nu+1} - \alpha_\nu.$$

La série

$$\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_\nu, \ldots$$

est une série infinie *quelconque* de nombres ordinaux qui remplissent la condition (20); nous l'appellerons une *série fondamentale* de nombres ordinaux; la relation qui l'unit à β peut s'exprimer de la manière suivante :

1° β est $> \alpha_\nu$ pour toutes valeurs de ν, car l'ensemble (G_1, G_2, ..., G_ν), dont le nombre ordinal est α_ν, est un segment de l'ensemble G qui a le nombre ordinal β.

2° Si β' est un nombre ordinal *quelconque* $< \beta$, on a toujours, à partir d'une certaine valeur de ν,

$$\alpha_\nu > \beta'$$

car si β' est $< \beta$, il y a dans l'ensemble G un segment B' de type β'. L'élément qui détermine ce segment doit appartenir à l'une des parties G_ν, soit G_{ν_0}. Mais alors B' est aussi segment de (G_1, G_2, ..., G_{ν_0}) et par suite

$$\beta' < \alpha_\nu$$

Donc $\alpha_\nu > \beta'$ pour $\nu \geqq \nu_0$.

Ainsi β est le nombre immédiatement supérieur à tous les α_ν; nous le nommerons la limite de α_ν pour ν croissant indéfiniment et le désignerons par lim. α_ν, de sorte que, d'après (16) et (21) :

(22) $$\lim. \alpha_\nu = \alpha_1 + (\alpha_2 - \alpha_1) + (\alpha_3 - \alpha_2) + \ldots + (\alpha_{\nu+1} - \alpha_\nu) + \ldots$$

Digitized by Google

Nous pouvons rassembler tout ce qui précède dans l'énoncé suivant :

I. *A chaque série fondamentale* $\{\alpha_\nu\}$ *de nombres ordinaux correspond un nombre ordinal lim.* α_ν, *qui est immédiatement supérieur à tous les* α_ν; *il est représenté par la formule* (22).

Si γ désigne un nombre ordinal fixe, on démontre facilement, avec l'aide des formules (12), (13) et (17), les théorèmes contenus dans les formules suivantes :

$$\lim.(\gamma + \alpha_\nu) = \gamma + \lim \alpha_\nu; \tag{23}$$

$$\lim. \gamma\alpha_\nu = \gamma . \lim. \alpha_\nu. \tag{24}$$

Nous avons déjà mentionné au § 7 que tous les ensembles simplement ordonnés de nombre cardinal *fini* ν ont le même type d'ordre ν. La démonstration est la suivante. Tout ensemble simplement ordonné de nombre cardinal *fini* est un ensemble *bien ordonné;* car il doit, ainsi que toutes ses parties, avoir un élément initial, ce qui (th. B, § 12) caractérise un ensemble bien ordonné.

Les types des ensembles simplement ordonnés finis ne sont donc pas autre chose que les *nombres ordinaux finis*. Un même nombre cardinal ν ne peut correspondre à deux nombres ordinaux différents α et β. Si, en effet, α est $< \beta$ et $\overline{G} = \beta$, il existe, comme nous le savons, un segment B de G tel que $\overline{B} = \alpha$.

L'ensemble G et sa partie B auraient donc le même nombre cardinal, ce qui est impossible (th. C, § 6).

Les *nombres ordinaux finis* coïncident donc dans leurs propriétés avec les *nombres cardinaux finis*. Il en est tout autrement pour les *nombres ordinaux transfinis;* à un même nombre cardinal a correspond un nombre infini de nombres ordinaux formant un système que nous nommons la classe numérique $Z(a)$. C'est une partie de la classe de types $[a]$ (§ 7).

La classe numérique $Z(\aleph_0)$, que nous nommerons la

Digitized by Google

deuxième classe numérique, sera l'objet immédiat de notre étude.

La *première classe numérique* est formée par l'ensemble $\{\nu\}$ de tous les nombres ordinaux finis.

§ 15. — *Les nombres de la deuxième classe numérique* $Z(\aleph_0)$.

La deuxième classe numérique $Z(\aleph_0)$ *est l'ensemble* $\{\alpha\}$ *de tous les types ordinaux des ensembles bien ordonnés de nombre cardinal* $\aleph_0$.

A. *La deuxième classe numérique a un nombre plus petit que tous les autres* $\omega = \lim. \nu$.

Démonstration. — ω est le type de l'ensemble bien ordonné

$$F_0 = (f_1, f_2, \ldots, f_\nu, \ldots) \tag{1}$$

où ν parcourt tous les nombres ordinaux finis, et

$$f_\nu \prec f_{\nu+1}. \tag{2}$$

On a ainsi (§ 7)

$$\omega = \overline{F_0} \tag{3}$$

et (§ 6)

$$\overline{\omega} = \aleph_0. \tag{4}$$

ω est donc un nombre de la deuxième classe et c'est précisément le plus petit. Car si γ est un nombre ordinal quelconque $< \omega$, il doit être le type d'un segment de F_0 (§ 14). Mais les segments de F_0

$$A = (f_1, f_2, \ldots, f_\nu)$$

ont un nombre ordinal fini ν. Donc $\gamma = \nu$.

Il n'y a donc aucun nombre ordinal *transfini* qui soit plus petit que ω; ω est ainsi le plus petit nombre ordinal transfini.

Digitized by Google

D'après les explications données au § 14, on a évidemment $\omega = \lim. \nu$.

B. *Si α est un nombre de la deuxième classe, le nombre immédiatement supérieur de la même classe est $\alpha + 1$.*

Démonstration. — Soit F un ensemble bien ordonné de type α et de nombre cardinal $\aleph_0$.

$$\overline{F} = \alpha; \tag{5}$$

$$\bar{\alpha} = \aleph_0. \tag{6}$$

En désignant par g un nouvel élément, nous avons

$$\alpha + 1 = \overline{(F, g)}. \tag{7}$$

Comme F est un segment de (F, g), nous avons

$$\alpha + 1 > \alpha. \tag{8}$$

De plus

$$\overline{\alpha + 1} = \bar{\alpha} + 1 = \aleph_0 + 1 = \aleph_0 \ (\S\ 6).$$

Le nombre $\alpha + 1$ appartient donc à la deuxième classe. Mais entre α et $\alpha + 1$ il n'y a aucun nombre ordinal; car tout nombre γ qui est $< \alpha + 1$, est le type d'un segment de (F, g) qui ne peut être que F ou un segment de F; γ est donc $\leq \alpha$.

C. *Si $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_\nu, \ldots$, est une série fondamentale de nombres de la première ou de la deuxième classe, le nombre immédiatement supérieur* lim. α_ν (§ 14) *appartient à la deuxième classe.*

Démonstration. — D'après le § 14, le nombre lim. α_ν se déduit de la série fondamentale $\{\alpha_\nu\}$ de la façon suivante : on forme la série $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_\nu, \ldots$, telle que

$$\beta_1 = \alpha_1 \qquad \beta_2 = \alpha_2 - \alpha_1, \ldots \qquad \beta_{\nu+1} = \alpha_{\nu+1} - \alpha_\nu, \ldots$$

et l'on considère les ensembles bien ordonnés $G_1, G_2, \ldots, G_\nu$, tels que

$$\overline{G_\nu} = \beta_\nu$$

Digitized by Google

et enfin l'ensemble

$$G = (G_1, G_2, \ldots, G_\nu, \ldots)$$

qui est aussi bien ordonné. Alors

$$\lim. \alpha_\nu = G.$$

Il s'agit de démontrer que

$$\overline{\overline{G}} = \aleph_0.$$

Mais comme les nombres $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_\nu, \ldots$, appartiennent à la première ou à la deuxième classe, on a

$$\overline{\overline{G_\nu}} \leq \aleph_0;$$

donc

$$\overline{\overline{G}} \leq \aleph_0 . \aleph_0 = \aleph_0,$$

et puisque G est toujours un ensemble transfini, le cas $\overline{\overline{G}} < \aleph_0$ est exclu.

Deux *séries fondamentales* $\{\alpha_\nu\}$ et $\{\alpha'_\nu\}$ de nombre de la première et de la deuxième classe numérique sont dites *liées* (§ 10) *(zusammengehörig)* et nous écrivons

$$\{\alpha_\nu\} \parallel \{\alpha'_\nu\} \tag{9}$$

lorsqu'à chaque nombre fini ν, on peut faire correspondre deux nombres λ_0, μ_0, tels que

$$\alpha'_\lambda > \alpha \quad \text{si} \quad \lambda \geq \lambda_0, \tag{10}$$

$$\alpha_\mu > \alpha'_\nu \quad \text{si} \quad \mu \geq \mu_0. \tag{11}$$

D. *Les nombres lim. α_ν et lim. α'_ν, correspondant à deux séries fondamentales $\{\alpha_\nu\}$ et $\{\alpha'_\nu\}$, sont alors et seulement alors égaux, lorsque $\{\alpha_\nu\} \parallel \{\alpha'_\nu\}$.*

Démonstration. — Posons pour abréger lim. $\alpha_\nu = \beta$, lim. $\alpha'_\nu = \gamma$.

Supposons d'abord $\{\alpha_\nu\} \parallel \{\alpha'_\nu\}$; nous affirmons que $\beta = \gamma$. Si en effet β n'était pas égal à γ, on aurait par exemple $\beta < \gamma$. A

Digitized by Google

partir d'un certain nombre ν, α'_ν serait donc plus grand que β (§ 14) et par suite, à partir d'un certain nombre μ, α_μ serait plus grand que β (11). Mais ceci est impossible, puisque $\beta = \lim. \alpha_\nu$ et que l'on a, pour toutes les valeurs de μ, $\alpha_\mu < \beta$.

Réciproquement, si l'on suppose que $\beta = \gamma$, α_ν est constamment plus petit que γ et, par suite, à partir d'un certain nombre λ, $\alpha'_\lambda > \alpha_\nu$; de même, puisque $\alpha'_\nu < \beta$, à partir d'un certain nombre μ, α_μ sera plus grand que α'_ν; donc $\{\alpha_\nu\} \parallel \{\alpha'_\nu\}$.

E. *Si α est un nombre quelconque de la deuxième classe numérique, ν_0 un nombre ordinal fini quelconque, on a :* $\nu_0 + \alpha = \alpha$ *et par suite* $\alpha - \nu_0 = \alpha$.

Démonstration. — Examinons d'abord le cas où $\alpha = \omega$. Soit

$$\omega = \overline{(f_1, f_2, \ldots, f_\nu, \ldots)}$$

$$\nu_0 = \overline{(g_1, g_2, \ldots, g_{\nu_0})}$$

$$\nu_0 + \omega = \overline{(g_1, g_2, \ldots, g_{\nu_0}, f_1, f_2, \ldots, f_\nu, \ldots)} = \omega.$$

Mais si $\alpha > \omega$, nous avons

$$\alpha = \omega + (\alpha - \omega)$$

$$\nu_0 + \alpha = \nu_0 + \omega + (\alpha - \omega) = \omega + (\alpha - \omega) = \alpha.$$

F. *Si ν_0 est un nombre ordinal fini quelconque,* $\nu_0 . \omega = \omega$.

Démonstration. — Pour obtenir un ensemble de type $\nu_0 \omega$, il faut remplacer les éléments f_ν de l'ensemble $(f_1, f_2, \ldots, f_\nu, \ldots)$ par des ensembles $(g_{\nu 1}, g_{\nu 2}, \ldots, g_{\nu \nu_0})$ de type ν_0. On obtient ainsi l'ensemble

$$(g_{11}, g_{12}, \ldots, g_{1\nu_0}, g_{21}, \ldots, g_{2\nu_0}, \ldots, g_{\nu 1}, \ldots, g_{\nu\nu_0}, \ldots)$$

qui est évidemment semblable à l'ensemble $\{f_\nu\}$, donc

$$\nu_0 \omega = \omega.$$

On peut aussi le démontrer brièvement comme il suit : on a $\omega = \lim. \nu$ et par suite, d'après (24), § 14,

$$\nu_0 \omega = \lim. \nu_0 \nu.$$

Digitized by Google

D'ailleurs

$$\{\nu_0\nu\} \mid\mid \{\nu\}$$
$$\lim.\ \nu_0\nu = \lim.\ \nu = \omega.$$

Donc

$$\nu_0\omega = \omega.$$

G. *Si α est un nombre de la deuxième classe, ν_0 un nombre de la première, on a toujours*

$$(\alpha + \nu_0)\omega = \alpha\omega.$$

Démonstration. — Nous avons

$$\lim.\ \nu = \omega.$$

Donc, d'après (24), § 14,

$$(\alpha + \nu_0)\omega = \lim.\ (\alpha + \nu_0)\nu.$$

Mais on a

$$\begin{aligned}(\alpha + \nu_0)\,\nu &= (\alpha \overset{1}{\smile} \nu_0) + (\alpha \overset{2}{\smile} \nu_0) + \ldots + (\alpha \overset{\nu}{\smile} \nu_0)\\ &= \alpha + (\nu_0 \overset{1}{\smile} \alpha) + (\nu_0 \overset{2}{\smile} \alpha) + \ldots + (\nu_0 \overset{\nu-1}{\smile} \alpha) + \nu_0\\ &= \alpha + \alpha + \alpha + \ldots + \alpha + \nu_0\\ &= \alpha\nu + \nu_0.\end{aligned}$$

Il est maintenant facile de voir que

$$\{\alpha\nu + \nu_0\} \mid\mid \{\alpha\nu\}$$

et par suite que

$$(\alpha + \nu_0)\omega = \lim.\ (\alpha\nu + \nu_0) = \lim.\ \alpha\nu = \alpha\omega.$$

H. *Si α est un nombre quelconque de la deuxième classe, l'ensemble $\{\alpha'\}$ de tous les nombres α' des première et deuxième classes qui sont plus petits que α, rangés par ordre de grandeur croissante, est un ensemble bien ordonné de type α.*

Démonstration. — Soit F un ensemble bien ordonné tel que $\overline{F} = \alpha$, et f_1 l'élément initial de F. Si α' est un nombre

Digitized by Google

ordinal plus petit que α, il y a (§ 14) un segment déterminé A′ de F, tel que

$$\overline{A'} = \alpha',$$

et réciproquement chaque segment A′ a comme type un nombre $\alpha' < \alpha$ de la première ou de la deuxième classe; car puisque $\overline{F} = \aleph_0$, $\overline{A'}$ ne peut être qu'un nombre cardinal fini ou $\aleph_0$.

Le segment A′ est déterminé par un élément $f' \succ f_1$ de F et réciproquement chaque élément $f' \succ f_1$ de F détermine un segment A′ de F. Si les deux éléments f' et $f'' \succ f_1$ déterminent dans F les segments A′ et A″ dont les types ordinaux sont α' et α'', la condition $f' \prec f''$ entraîne (§ 13) $A' < A''$ et par suite $\alpha' < \alpha''$.

Si donc nous posons $F = (f_1, F')$ et si nous faisons correspondre à l'élément f' de F′ l'élément α' de $\{\alpha'\}$, nous obtenons une application de ces deux ensembles. Donc

$$\overline{\{\alpha'\}} = \overline{F'}.$$

Mais maintenant $\overline{F'} = \alpha - 1$, et d'après le théorème E, $\alpha - 1 = \alpha$. Donc

$$\overline{\{\alpha'\}} = \alpha.$$

Comme $\overline{\alpha} = \aleph_0$, il en résulte $\overline{\overline{\{\alpha'\}}} = \aleph_0$, ce qui s'énonce :

I. *L'ensemble $\{\alpha'\}$ de tous les nombres α' de la première et de la deuxième classe qui sont plus petits qu'un nombre α de la deuxième classe a le nombre cardinal $\aleph_0$.*

K. *Tout nombre α de la deuxième classe numérique peut s'obtenir ou en ajoutant 1 à un nombre immédiatement inférieur $\underline{\alpha}_1$*

$$\alpha = \underline{\alpha}_1 + 1$$

ou en cherchant la limite d'une série fondamentale $\{\alpha_\nu\}$ de nombres de la première ou de la deuxième classe.

$$\alpha = \lim \alpha_\nu.$$

Digitized by Google

Démonstration. — Soit $\alpha = \overline{F}$. Si F a un élément g de rang plus élevé que tous les autres, on a $F = (A, g)$ où A est le segment déterminé par g dans F. C'est alors le premier cas, on a

$$\alpha = \overline{A} + 1 = \underline{\alpha_1} + 1.$$

Il existe alors un nombre immédiatement inférieur à α qui est nommé $\underline{\alpha_1}$.

Si F ne possède aucun élément supérieur, considérons l'ensemble $\{\alpha'\}$ de tous les nombres de la première et de la deuxième classe qui sont plus petits que α. Cet ensemble où les éléments sont rangés par ordre de grandeur croissante est semblable à l'ensemble F (th. H); parmi les nombres α', aucun donc n'est supérieur à tous les autres. D'après le théorème I, l'ensemble $\{\alpha'\}$ peut se mettre sous la forme d'une série simplement infinie $\{\alpha'_\nu\}$. Dans cette suite, après le terme α'_1 peuvent se présenter d'abord des termes plus petits $\alpha'_2, \alpha'_3, \ldots$, mais il y aura certainement des termes plus grands; car α'_1 ne peut être plus grand que tous les autres termes puisqu'un tel terme n'existe pas parmi les nombres $\{\alpha'_\nu\}$. Soit α'_{ρ_2} le terme de plus petit indice supérieur à α'_1. Soit de même α'_{ρ_3} le terme de plus petit indice supérieur à α'_{ρ_2}. En poursuivant ainsi, nous obtenons une série infinie de nombres croissants, c'est-à-dire une série fondamentale

$$\alpha'_1, \alpha'_{\rho_2}, \alpha'_{\rho_3}, \ldots, \alpha'_{\rho_\nu}, \ldots$$

Nous avons

$$1 < \rho_2 < \rho_3 < \ldots < \rho_\nu < \rho_{\nu+1}, \ldots$$
$$\alpha'_1 < \alpha'_{\rho_2} < \alpha'_{\rho_3} < \ldots < \alpha'_{\rho_\nu} < \alpha'_{\rho_{\nu+1}} \ldots$$
$$\alpha'_\mu < \alpha'_{\rho_\nu} \quad \text{lorsque} \quad \mu < \rho_\nu$$

et comme évidemment $\nu \leq \rho_\nu$, nous avons

$$\alpha'_\nu \leq \alpha'_{\rho_\nu}.$$

Il en résulte que tout nombre α'_ν et par suite tout nombre

Digitized by Google

$\alpha' < \alpha$ est surpassé par les nombres α'_{ρ_ν} pour des valeurs suffisamment grandes de ν.

Mais α est le nombre immédiatement supérieur à tous les α'; par suite il est aussi le nombre immédiatement supérieur à tous les α'_{ρ_ν}. Donc, si nous posons $\alpha'_1 = \alpha_1$ $\alpha'_{\rho_\nu + 1} = \alpha_{\nu+1}$, il vient

$$\alpha = \lim . \alpha_\nu .$$

Il résulte des théorèmes B, C, ..., K, que les nombres de la deuxième classe s'engendrent de deux manières à partir des nombres plus petits. Les uns que nous nommerons *nombres de première espèce,* sont obtenus en ajoutant 1 à un nombre immédiatement inférieur

$$\alpha = \underline{\alpha_1} + 1;$$

les autres que nous nommerons *nombres de deuxième espèce,* sont tels *qu'il n'y a pas pour eux de nombre immédiatement inférieur* $\underline{\alpha_1}$; ils sont définis comme limites de séries fondamentales par la formule

$$\alpha = \lim . \alpha_\nu$$

α est ici le nombre immédiatement supérieur à tous les nombres α_ν.

Ces deux façons d'engendrer de grands nombres à partir de plus petits, seront nommés *le premier et le deuxième principe de formation* des nombres de la deuxième classe.

§ 16. — *La puissance de la deuxième classe numérique est égale au deuxième nombre cardinal transfini alef-un.*

Avant de commencer, aux paragraphes suivants, l'étude détaillée des nombres de la deuxième classe et des principes qui les dominent, nous voulons rechercher quel nombre cardinal correspond à la classe $Z(\aleph_0) = \{\alpha\}$ de tous ces nombres.

Digitized by Google

A. *L'ensemble* $\{\alpha\}$ *de tous les nombres de la deuxième classe, rangés par ordre de grandeur croissante, est un ensemble bien ordonné.*

Démonstration. — Désignons par A_α la réunion de tous les nombres de la *deuxième* classe, qui sont plus petits qu'un nombre donné α, ces nombres étant rangés par ordre de grandeur croissante; A_α est un ensemble bien ordonné de type $\alpha - \omega$. Ceci résulte du théorème H, § 14. L'ensemble désigné là par $\{\alpha'\}$, de tous les nombres α' de la *première* et de la *deuxième* classe est composé de $\{\nu\}$ et de A_α, de sorte que

$$\overline{\{\alpha'\}} = (\{\nu\}, A_\alpha);$$
$$\overline{\{\alpha'\}} = \overline{\{\nu\}} + \overline{A_\alpha};$$

et comme

$$\overline{\{\alpha'\}} = \alpha \qquad \overline{\{\nu\}} = \omega,$$

on a

$$\overline{A_\alpha} = \alpha - \omega.$$

Soit J une partie quelconque de $\{\alpha\}$, telles qu'il y ait dans $\{\alpha\}$ des nombres plus grands que tous les nombres de J. Soit par exemple α_0 un de ces nombres. J est aussi une partie de A_{α_0+1} telle qu'au moins le nombre α_0 de A_{α_0+1} est plus grand que tous les nombres de J. Comme A_{α_0+1} est un ensemble bien ordonné, il doit exister (§ 12) un nombre α' de A_{α_0+1}, appartenant donc aussi à $\{\alpha\}$, qui va immédiatement après tous les nombres de J. La condition II, § 12, est donc remplie pour $\{\alpha\}$, et la condition I aussi, puisque $\{\alpha\}$ a le nombre initial ω. —

Si l'on applique à l'ensemble bien ordonné $\{\alpha\}$ les théorèmes A et C, § 12, on obtient les théorèmes suivants :

B. *Tout ensemble de nombres différents des première et deuxième classes a un nombre plus petit, un minimum.*

C. *Tout ensemble de nombres différents des première et deuxième classes, rangés par ordre de grandeur, forme un ensemble bien ordonné.*

Digitized by Google

Nous allons maintenant montrer que la puissance de la deuxième classe est différente de celle de la première, qui est $\aleph_0$.

D. *La puissance de l'ensemble* $\{z\}$ *de tous les nombres* z *de la deuxième classe n'est pas égale à* $\aleph_0$.

Démonstration. — Si $\overline{\overline{|z|}}$ était égal à $\aleph_0$, on pourrait mettre l'ensemble $\{z\}$ sous la forme d'une série simplement infinie.

$$\gamma_1, \gamma_2, \cdots, \gamma_\nu, \cdots$$

de sorte que $\{\gamma_\nu\}$ représenterait la réunion de *tous* les nombres de la deuxième classe rangés dans un ordre différent de l'ordre de grandeur croissante; de plus, $\{\gamma_\nu\}$ comme $\{z\}$ ne contient pas de nombre supérieur à tous les autres.

Partons de γ_1 et soit γ_{ρ_2} le terme de plus petit indice de la série qui soit plus grand que γ_1, γ_{ρ_3} le terme de plus petit indice plus grand que γ_{ρ_2}, et ainsi de suite. Nous obtenons une suite infinie de nombres croissants

$$\gamma_1, \gamma_{\rho_2}, \cdots, \gamma_{\rho_\nu}, \cdots$$

telle que

$$1 < \rho_2 < \rho_3 \cdots \rho_\nu < \rho_{\nu+1} \cdots$$

$$\gamma_1 < \gamma_{\rho_2} < \gamma_{\rho_3} \cdots \gamma_{\rho_\nu} < \gamma_{\rho_{\nu+1}} \cdots$$

$$\gamma_\nu \leq \gamma_{\rho_\nu}$$

D'après le théorème C, § 14, il y aurait un nombre déterminé δ de la deuxième classe, savoir

$$\delta = \lim . \gamma_{\rho_\nu}$$

qui serait plus grand que tous les γ_{ρ_ν}; par suite δ serait plus grand que γ_ν pour toute valeur de ν.

Mais puisque $\{\gamma_\nu\}$ contient tous les nombres de la deuxième classe, il contient aussi δ et l'on aurait

$$\delta = \gamma_{\nu_0}$$

équation qui est incompatible avec $\delta > \gamma_{\nu_0}$.

L'hypothèse $\overline{\overline{|\alpha|}} = \aleph_0$ conduit ainsi à une contradiction.

Digitized by Google

E. *Un ensemble arbitraire* $\{\beta\}$ *de nombres différents de la deuxième classe a, s'il est infini, ou le nombre cardinal* $\aleph_0$, *ou le nombre cardinal* $\overline{\overline{\{\alpha\}}}$ *de la deuxième classe.*

Démonstration. — L'ensemble $\{\beta\}$, où les éléments sont rangés par ordre de grandeur croissante, est une partie de l'ensemble bien ordonné $\{\alpha\}$ et comme tel (th. 0, § 13), il est ou semblable à un segment A_{α_0} de ce dernier (c'est-à-dire à l'ensemble de tous les nombres de la deuxième classe $< \alpha_0$, rangés par ordre de grandeur croissante) ou semblable à l'ensemble $\{\alpha\}$ lui-même.

Nous avons montré dans la démonstration du théorème A que $\overline{A_{\alpha_0}} = \alpha_0 - \omega$. Nous avons donc ou $\overline{\{\beta\}} = \alpha_0 - \omega$ ou $\overline{\{\beta\}} = \overline{\{\alpha\}}$ et, par suite, ou $\overline{\overline{\{\beta\}}} = \overline{\alpha_0 - \omega}$ ou $\overline{\overline{\{\beta\}}} = \overline{\overline{\{\alpha\}}}$. Mais $\alpha_0 - \omega$ est égal à un nombre cardinal fini ou à $\aleph_0$ (th. I, § 15); le premier cas est exclu ici puisque $\{\beta\}$ est un ensemble infini. Par suite, le nombre cardinal $\overline{\overline{\{\beta\}}}$ est égal à $\aleph_0$ ou à $\overline{\overline{\{\alpha\}}}$.

F. *La puissance de la deuxième classe numérique* $\{\alpha\}$ *est le deuxième nombre cardinal transfini alef-un.*

Démonstration. — Il n'y a aucun nombre *cardinal a* qui soit $> \aleph_0$ et $< \overline{\{\alpha\}}$, car il devrait y avoir une partie infinie $\{\beta\}$ de $\{\alpha\}$ telle que $\overline{\{\beta\}} = a$.

Mais par suite du théorème précédemment démontré E, la partie β a le nombre cardinal $\aleph_0$ ou le nombre cardinal $\overline{\overline{\{\alpha\}}}$. Ce dernier nombre est donc nécessairement le nombre cardinal immédiatement supérieur à $\aleph_0$; nous le nommerons $\aleph_1$.

Nous avons donc, dans la deuxième classe numérique, le *représentant* naturel du deuxième nombre cardinal transfini *alef-un.*

§ 17. — *Les nombres de la forme* $\omega^{\mu}\nu_0 + \omega^{\mu-1}\nu_1 + \ldots + \nu_\mu$.

Il est utile de se familiariser avec les nombres de $Z(\aleph_0)$, qui sont des fonctions algébriques de degré fini de ω. Tout nombre

Digitized by Google

de cette espèce peut se ramener à la forme suivante, et cela d'une seule manière

$$\varphi = \omega^{\mu}\nu_0 + \omega^{\mu-1}\nu_1 + \ldots + \nu_{\mu}, \tag{1}$$

où μ, ν_0 sont finis et différents de zéro, $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_{\mu}$ pouvant être nuls.

Ceci repose sur ce fait que

$$\omega^{\mu'}\nu' + \omega^{\mu}\nu = \omega^{\mu}\nu \tag{2}$$

si

$$\mu' < \mu, \qquad \nu > 0 \quad \text{et} \quad \nu' > 0;$$

car, d'après (8), § 14,

$$\omega^{\mu'}\nu' + \omega^{\mu}\nu = \omega^{\mu'}(\nu' + \omega^{\mu-\mu'}\nu)$$

et

$$\nu' + \omega^{\mu-\mu'}\nu = \omega^{\mu-\mu'}\nu.$$

Donc, dans un agrégat de la forme

$$\ldots + \omega^{\mu'}\nu' + \omega^{\mu}\nu + \ldots$$

on peut négliger tous les termes qui sont suivis, en allant vers la droite, de termes de degrés supérieurs en ω. Ce procédé peut être suivi jusqu'à ce qu'on arrive à la forme donnée en (1). Remarquons encore que

$$\omega^{\mu}\nu + \omega^{\mu}\nu' = \omega^{\mu}(\nu + \nu'). \tag{3}$$

Comparons maintenant le nombre φ avec un nombre ψ de la même espèce

$$\psi = \omega^{\lambda}\rho_0 + \omega^{\lambda-1}\rho_1 + \ldots + \rho_{\lambda}. \tag{4}$$

Si μ et λ sont différents et par exemple $\mu < \lambda$, nous avons, d'après (2),

$$\varphi + \psi = \psi$$

et par suite

$$\varphi < \psi.$$

Digitized by Google

Si μ et λ sont égaux, ν_0 et ρ_0 différents et, par exemple, $\nu_0 < \rho_0$, nous avons, d'après (2),

$$\varphi + [\omega^{\lambda}(\rho_0 - \nu_0) + \omega^{\lambda-1}\rho_1 + \ldots + \rho_\lambda] = \psi;$$

donc aussi

$$\varphi < \psi.$$

Si enfin

$$\mu = \lambda \qquad \nu_0 = \rho_0 \qquad \nu_1 = \rho_1 \ldots \nu_{\sigma-1} = \rho_{\sigma-1} \qquad \sigma \leqq \mu.$$

et, par contre, ν_σ et ρ_σ différents, et par exemple $\nu_\sigma < \rho_\sigma$, on a, d'après (2),

$$\varphi + [\omega^{\lambda-\sigma}(\rho_0 - \nu_0) + \omega^{\lambda-\sigma-1}\rho_{\sigma+1} + \ldots + \rho_\lambda] = \psi;$$

donc de nouveau

$$\varphi < \psi.$$

Nous voyons ainsi que les nombres représentés par φ et ψ ne peuvent être égaux que dans le cas de l'identité complète des expressions φ et ψ.

L'*addition* de φ et ψ conduit aux résultats suivants :

1° Si $\mu < \lambda$, on a vu plus haut que

$$\varphi + \psi = \psi.$$

2° Si $\mu = \lambda$, on a :

$$\varphi + \psi = \omega^{\lambda}(\nu_0 + \rho_0) + \omega^{\lambda-1}\rho_1 + \ldots + \rho_\lambda.$$

3° Si $\mu > \lambda$, on a :

$$\varphi + \psi = \omega^{\mu}\nu_0 + \omega^{\mu-1}\nu_1 + \ldots + \omega^{\lambda+1}\nu_{\mu-\lambda-1} + \omega^{\lambda}(\nu_{\mu-\lambda} + \rho_0) + \omega^{\lambda-1}\rho_1 + \ldots + \rho_\lambda$$

Pour effectuer le produit de φ et de ψ, nous remarquons que si ρ est un nombre fini différent de 0, on a la formule :

$$\varphi.\rho = \omega^{\mu}\nu_0\rho + \omega^{\mu-1}\nu_1 + \ldots + \nu_\mu, \tag{5}$$

qui s'obtient facilement en effectuant la somme des ρ termes

$$\varphi + \varphi + \ldots + \varphi.$$

Par application répétée du théorème G, § 15, on obtient de plus, en tenant compte de F, § 15 :

$$\varphi\omega = \omega^{\mu+1} \tag{6}$$

Digitized by Google

et par suite

$$\varphi\omega^{\lambda} = \omega^{\mu+\lambda}. \tag{7}$$

La loi distributive [(8), § 14] nous donne :

$$\varphi\psi = \varphi\omega^{\lambda}\rho_0 + \varphi\omega^{\lambda-1}\rho_1 + \ldots + \varphi\omega\rho_{\lambda-1} + \varphi\rho_{\lambda}$$

et les formules (4), (5) et (7) nous conduisent aux résultats suivants :

1° Si $\rho_{\lambda} = 0$, on a :

$$\varphi\psi = \omega^{\mu+\lambda}\rho_0 + \omega^{\mu+\lambda-1}\rho_1 + \ldots + \omega^{\mu+1}\rho_{\lambda-1} = \omega^{\mu}\psi.$$

2° Si $\rho_{\lambda} \neq 0$, on a :

$$\varphi\psi = \omega^{\mu+\lambda}\rho_0 + \omega^{\mu+\lambda-1}\rho_1 + \ldots + \omega^{\mu+1}\rho_{\lambda-1} + \omega^{\mu}\nu_0\rho_{\lambda} + \omega^{\mu-1}\nu_1 + \ldots + \nu_{\mu}.$$

Nous arrivons de la manière suivante à une décomposition remarquable du nombre φ; soit

$$\varphi = \omega^{\mu}x_0 + \omega^{\mu_1}x_1 + \ldots + \omega^{\mu_\tau}x_\tau \tag{8}$$

où

$$\mu > \mu_1 > \mu_2 \ldots > \mu_\tau \geqq 0$$

et $x_0, x_1, \ldots, x_\tau$ des nombres finis différents de 0. Nous avons alors

$$\varphi = (\omega^{\mu_1}x_1 + \omega^{\mu_2}x_2 + \ldots + \omega^{\mu_\tau}x_\tau)(\omega^{\mu-\mu_1}x_0 + 1)$$

et, par application répétée de cette formule, nous obtenons

$$\varphi = \omega^{\mu_\tau}x_\tau(\omega^{\mu_{\tau-1}-\mu_\tau}x_{\tau-1} + 1)(\omega^{\mu_{\tau-2}-\mu_{\tau-1}}x_{\tau-2} + 1)\ldots \ldots(\omega^{\mu-\mu_1}x_0 + 1).$$

Mais on a :

$$\omega^{\lambda}x + 1 = (\omega^{\lambda} + 1)x$$

dans le cas où x est un nombre fini différent de 0; donc

$$\varphi = \omega^{\mu_\tau}x_\tau(\omega^{\mu_{\tau-1}-\mu_\tau} + 1)x_{\tau-1}(\omega^{\mu_{\tau-2}-\mu_{\tau-1}} + 1)x_{\tau-} \ldots(\omega^{\mu-\mu_1} + 1)x_0. \tag{9}$$

Digitized by Google

Les facteurs $\omega^{\lambda} + 1$ intervenant ici sont tous *indécomposables* et le nombre φ ne peut être représenté que *d'une seule manière* sous cette forme de produit. Si $\mu_\tau = 0$, φ est de la première espèce, sinon il est de la deuxième espèce.

La différence apparente qu'il y a entre les formules de ce paragraphe et celles déjà données au volume XXI des *Mathem. Annalen* (*Grundlagen*, p. 41) tient à la manière différente d'écrire le produit de deux nombres; nous plaçons maintenant le multiplicande à gauche et le multiplicateur à droite; nous faisions autrefois le contraire.

§ 18. — *L'exponentielle γ^{α} dans le domaine de la deuxième classe numérique.*

Soit ξ une variable dont le domaine de variation comprend tous les nombres de la première et de la deuxième classe, y compris 0; soient γ et δ deux constantes appartenant au même domaine

$$\delta > 0 \qquad \gamma > 1.$$

Nous pouvons alors établir le théorème suivant :

A. *Il existe une seule fonction bien déterminée uniforme $f(\xi)$ de la variable ξ, qui remplisse les conditions suivantes :*

1° $$f(0) = \delta.$$

2° *ξ' et ξ'' étant deux valeurs quelconques de ξ telles que $\xi' < \xi''$, on a :*

$$f(\xi') < f(\xi'').$$

3° *Pour toute valeur de ξ, on a :*

$$f(\xi + 1) = f(\xi)\gamma.$$

4° *Si $\{\xi_\nu\}$ est une série fondamentale quelconque, $\{f(\xi_\nu)\}$ en est une autre, et la condition*

$$\xi = \lim \{\xi_\nu\}$$

Digitized by Google

entraîne

$$f(\xi) = \lim. f(\xi_\nu).$$

Démonstration. — D'après 1° et 2°, nous avons

$$f(1) = \delta\gamma, \qquad f(2) = \delta\gamma\gamma, \qquad f(3) = \delta\gamma\gamma\gamma, \ldots$$

et par suite, puisque $\delta > 0$, $\gamma > 1$

$$f(1) < f(2) < f(3) < \ldots < f(\nu) < f_{(\nu+1)} \ldots$$

Supposons le théorème établi pour toutes les valeurs de ξ qui sont $< \alpha$, α étant un nombre quelconque de la deuxième classe. Je dis qu'il est encore vrai pour $\xi \leq \alpha$. Car si α est de la première espèce, il résulte de 3°

$$f(\alpha) = f(\underline{\alpha_1})\gamma > f(\underline{\alpha_1})$$

et les conditions 2°, 3° et 4° sont vérifiées par $\xi \leq \alpha$.

Mais si α est de la deuxième espèce et défini par la série fondamentale $\{\alpha_\nu\}$

$$\alpha = \lim. \alpha_\nu,$$

il résulte de 2° que $\{f(\alpha_\nu)\}$ est une série fondamentale, et de 4° que $f(\alpha) = \lim. f(\alpha_\nu)$. Si l'on considère une autre série fondamentale $\{\alpha'_\nu\}$, telle que $\alpha = \lim. \alpha'_\nu$, les deux séries fondamentales $\{f(\alpha_\nu)\}$ et $\{f(\alpha'_\nu)\}$ sont liées, en vertu de 2°, et par suite

$$f(\alpha) = \lim. f(\alpha'_\nu).$$

La valeur $f(\alpha)$ est donc unique.

Si α' est un nombre quelconque $< \alpha$, on voit facilement que $f(\alpha') < f(\alpha)$. Les conditions 2°, 3° et 4° sont donc aussi remplies pour $\xi \leq \alpha$. Le théorème est donc établi *pour toutes les valeurs de* ξ.

Car s'il y avait des valeurs exceptionnelles de ξ pour lesquelles il n'aurait pas lieu, une de ces valeurs, que nous appelons α, devrait être *la plus petite*. Le théorème serait donc

Digitized by Google

valable pour $\xi < \alpha$ et non pour $\xi \leq \alpha$, ce qui est en contradiction avec ce qui vient d'être démontré.

Il y a donc, pour tout le domaine de ξ, une et une seule fonction $f(\xi)$ qui vérifie les conditions 1°, 2°, 3° et 4°.

Si l'on donne à la constante δ la valeur 1 et si l'on désigne la fonction $f(\xi)$ par

$$\gamma^{\xi}$$

on peut énoncer le théorème suivant :

B. *Si γ est une constante arbitraire > 1, appartenant à la première ou à la deuxième classe, il y a une fonction bien déterminée γ^{ξ} de ξ telle que :*

1° $\gamma^{0} = 1$.

2° *Si* $\xi' < \xi''$, *on a* $\gamma^{\xi'} < \gamma^{\xi''}$.

3° *Pour chaque valeur de* ξ, $\gamma^{\xi+1} = \gamma^{\xi}\gamma$.

4° *Si* $|\xi_\nu|$ *est une série fondamentale quelconque,* $|\gamma^{\xi_\nu}|$ *en est une autre et la condition* $\xi = \lim. \xi_\nu$ *entraîne :*

$$\gamma^{\xi} = \lim. \gamma^{\xi_\nu}.$$

Mais nous pouvons énoncer le théorème suivant :

C. $f(\xi)$ *étant la fonction caractérisée au théorème A, on a*

$$f(\xi) = \delta\gamma^{\xi}.$$

Démonstration. — La formule (24), § 14, montre que la fonction $\delta\gamma^{\xi}$ vérifie non seulement les conditions 1°, 2°, 3° du théorème A, mais aussi la condition 4°. Puisque la fonction $f(\xi)$ est unique, elle doit être identique à $\delta\gamma^{\xi}$.

D. *Si α et β sont deux nombres arbitraires de la première et de la deuxième classe, y compris 0, on a :*

$$\gamma^{\alpha+\beta} = \gamma^{\alpha}\gamma^{\beta}.$$

Démonstration. — Considérons la fonction $\varphi(\xi) = \gamma^{\alpha+\xi}$.

La formule (23), § 14, nous montre que

$$\lim.(\alpha + \xi_\nu) = \alpha + \lim. \xi_\nu$$

Digitized by Google

et nous reconnaissons que $\varphi(\xi)$ vérifie les quatre conditions suivantes :

1° $\varphi(0) = \gamma^\alpha$;

2° Si $\xi' < \xi''$, on a $\varphi(\xi') < \varphi(\xi'')$;

3° Pour chaque valeur de ξ, $\varphi(\xi + 1) = \varphi(\xi)\gamma$;

4° Si $|\xi_\nu|$ est une série fondamentale telle que lim. $\xi_\nu = \xi$, on a :

$$\varphi(\xi) = \lim. \varphi(\xi_\nu).$$

Le théorème C, où l'on fait $\delta = \gamma^\alpha$, nous donne alors :

$$\varphi(\xi) = \gamma^\alpha \gamma^\xi$$

et en posant $\xi = \beta$

$$\gamma^{\alpha+\beta} = \gamma^\alpha \gamma^\beta.$$

E. *Si α et β sont deux nombres arbitraires de la première et de la deuxième classe, y compris* 0, *on a :*

$$\gamma^{\alpha\beta} = (\gamma^\alpha)^\beta$$

Démonstration. — Considérons la fonction $\psi(\xi) = \gamma^{\alpha\xi}$ et remarquons que, d'après (24), § 14, on a toujours lim. $\alpha\xi_\nu = \alpha$ lim. ξ_ν; nous pouvons alors, en vertu du théorème D, affirmer ce qui suit :

1° $\psi(0) = 1$;

2° Si $\xi' < \xi''$, on a $\psi(\xi') < \psi(\xi'')$;

3° Pour chaque valeur de ξ, on a $\psi(\xi + 1) = \psi(\xi)\gamma^\alpha$;

4° Si $|\xi_\nu|$ est une série fondamentale définissant $\xi = \lim. \xi_\nu$, $|\psi(\xi_\nu)|$ en est une aussi et

$$\psi(\xi) = \lim \psi(\xi_\nu).$$

On a donc, d'après le théorème C, où l'on remplace δ par 1 et γ par γ^α :

$$\psi(\xi) = (\gamma^\alpha)^\xi. \quad —$$

La comparaison de γ^ξ et de ξ nous donne le théorème suivant :

F. *Si γ est > 1, on a, pour toutes les valeurs de ξ,*

$$\gamma^\xi \geq \xi.$$

Digitized by Google

Démonstration. — Dans les cas $\xi = 0$, $\xi = 1$, le théorème est évident. Nous allons montrer que s'il est vrai pour toutes les valeurs de ξ plus petites que $\alpha > 1$, il est aussi vrai pour α.

Si α est de la première espèce, on a par hypothèse :

$$\underline{\alpha_1} \leqq \gamma^{\underline{\alpha_1}}$$

et par suite :

$$\underline{\alpha_1}\gamma \leqq \gamma^{\underline{\alpha_1}}\gamma = \gamma^{\alpha}$$

ou

$$\gamma^{\alpha} \geqq \underline{\alpha_1} + \underline{\alpha_1}(\gamma - 1).$$

Puisque $\underline{\alpha_1}$ et $\gamma - 1$ sont au moins égaux à 1 et que $\underline{\alpha_1} + 1 = \alpha$, on a :

$$\gamma^{\alpha} \geqq \alpha.$$

Si, au contraire, α est de la deuxième espèce, et si

$$\alpha = \lim . \alpha_\nu$$

α_ν est plus petit que α et l'on a, en vertu de l'hypothèse faite,

$$\alpha_\nu \leqq \gamma^{\alpha_\nu}$$

et par suite

$$\lim . \alpha_\nu \leqq \lim . \gamma^{\alpha_\nu},$$

c'est-à-dire :

$$\alpha \leqq \gamma^{\alpha}.$$

S'il y avait des valeurs de ξ pour lesquelles $\xi > \gamma^{\xi}$, l'une d'elles devrait être la plus petite; désignons-la par α Pour toutes les valeurs de $\xi < \alpha$, on aurait

$$\xi \leqq \gamma^{\xi}$$

et au contraire

$$\alpha > \gamma^{\alpha},$$

ce qui est en contradiction avec ce qui vient d'être démontré Nous avons ainsi pour toutes les valeurs de ξ

$$\gamma^{\xi} \geqq \xi.$$

Digitized by Google

§ 19. — *La forme normale des nombres de la deuxième classe.*

Soit α un nombre quelconque de la deuxième classe. L'exponentielle ω^ξ deviendra, pour une valeur suffisamment grande de ξ, plus grande que α. D'après le théorème F, § 18, cela sera toujours pour $\xi > \alpha$; mais, en général, cela arrivera aussi pour des valeurs plus petites.

Le théorème B, § 16, nous apprend que parmi toutes les valeurs de ξ pour lesquelles

$$\omega^\xi > \alpha$$

l'une est la plus petite, nous la nommons β et nous voyons facilement que ce n'est pas un nombre de la deuxième espèce. Car si

$$\beta = \lim . \beta_\nu,$$

on aurait, puisque $\beta_\nu < \beta$,

$$\omega^{\beta_\nu} \leqq \alpha$$

et par suite

$$\lim \omega^{\beta_\nu} \leqq \alpha,$$

c'est-à-dire

$$\omega^\beta \leqq \alpha,$$

ce qui est contraire à l'hypothèse.

Ainsi β est de la première espèce. Nous désignerons $\underline{\beta_1}$ par α_0, de sorte que $\beta = \alpha_0 + 1$; nous pouvons ainsi affirmer *qu'il y a un nombre bien déterminé α_0 de la première ou de la deuxième classe de nombres qui vérifie les deux conditions*

$$(1) \qquad \omega^{\alpha_0} \leqq \alpha, \qquad \omega^{\alpha_0 \cdot \omega} > \alpha.$$

De la deuxième condition, nous concluons que la relation

$$\omega^{\alpha_0 \cdot \nu} \leqq \alpha$$

Digitized by Google

n'est pas vérifiée pour toutes les valeurs finies de ν; car, sans cela, l'on aurait : lim. $\omega^{\alpha_0}\nu = \omega^{\alpha_0}\omega \leqq \alpha$.

Nous désignons par $\varkappa_0 + 1$ le *plus petit nombre fini* ν pour lequel

$$\omega^{\alpha_0}\nu > \alpha.$$

(1) montre que $\varkappa_0$ est plus grand que 0.

Il y a donc aussi un nombre bien déterminé $\varkappa_0$ *de la première classe des nombres,* tel que

$$(2) \qquad \omega^{\alpha_0}\varkappa_0 \leqq \alpha, \qquad \omega^{\alpha_0}(\varkappa_0 + 1 > \alpha.$$

Si nous posons $\alpha - \omega^{\alpha_0}\varkappa_0 = \alpha'$, nous avons

$$(3) \qquad \alpha = \omega^{\alpha_0}\varkappa_0 + \alpha'$$

et

$$(4) \qquad 0 < \alpha' < \omega^{\alpha_0}, \qquad 0 < \varkappa_0 < \omega.$$

Le nombre α ne peut être représenté que *d'une seule façon* sous la forme (3), si l'on suppose vérifier les conditions (4). Car de (3) et (4) résultent les relations (2) et enfin les relations (1).

Mais le seul nombre vérifiant les relations (1) est $\alpha_0 = \beta - 1$, et le nombre $\varkappa_0$ est défini d'une façon unique par les relations (2). De (1) et (4) résultent encore, eu égard au théorème F, § 18,

$$\alpha' < \alpha \qquad \alpha_0 \leqq \alpha.$$

Nous pouvons donc énoncer le théorème suivant :

A. *Tout nombre* α *de la deuxième classe peut être mis d'une seule manière sous la forme*

$$\alpha = \omega^{\alpha_0}\varkappa_0 + \alpha'$$

où

$$0 \leqq \alpha' < \omega^{\alpha_0} \qquad 0 < \varkappa_0 < \omega.$$

α' est toujours plus petit que α, et α_0 est inférieur ou égal à α.

Digitized by Google

Si α' est un nombre de la *deuxième* classe, on peut lui appliquer le théorème A, et nous avons

$$\alpha' = \omega^{\alpha_1} \chi_1 + \alpha'', \tag{5}$$
$$0 \leqq \alpha'' < \omega^{\alpha_1}, \qquad 0 < \chi_1 < \omega,$$

et l'on a

$$\alpha_1 < \alpha_0, \qquad \alpha'' < \alpha'.$$

En poursuivant, nous obtenons une suite de relations

$$\alpha'' = \omega^{\alpha_2} \chi_2 + \alpha''', \tag{6}$$
$$\alpha''' = \omega^{\alpha_3} \chi_3 + \alpha^{IV}. \tag{7}$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Mais cette suite ne peut être infinie et doit nécessairement s'arrêter.

Car les nombres α, α', α'', ... vont en décroissant.

$$\alpha > \alpha' > \alpha'' > \ldots$$

Si une telle série de nombres transfinis était illimitée, aucun terme ne serait le plus petit, ce qui est impossible (théorème B, § 16). Il existe donc un certain nombre fini τ, tel que

$$\alpha^{(\tau+1)} = 0.$$

Si nous réunissons les équations (3), (5), (6), (7), ..., nous obtenons :

B. *Tout nombre α de la deuxième classe peut être mis d'une seule façon sous la forme*

$$\alpha = \omega^{\alpha_0} \chi_0 + \omega^{\alpha_1} \chi_1 + \omega^{\alpha_2} \chi_2 + \ldots + \omega^{\alpha_\tau} \chi_\tau$$

où α_0, α_1, ..., α_τ sont des nombres de la première ou de la deuxième classe, qui vérifient les conditions

$$\alpha_0 > \alpha_1 > \alpha_2 > \ldots > \alpha_\tau \geqq 0,$$

tandis que χ_0, χ_1, ..., χ_τ, sont des nombres différents de 0 de la première classe.

La forme donnée ici aux nombres de la deuxième classe est

Digitized by Google

dite leur *forme normale* : α_0 s'appelle *le degré*, α_τ *l'exposant* de α; pour $\tau = 0$, le degré et l'exposant sont égaux.

Un nombre α est de la première ou de la deuxième espèce suivant que l'exposant α_τ est égal ou supérieur à 0.

Considérons un autre nombre β écrit sous la forme normale

$$\beta = \omega^{\beta_0}\lambda_0 + \omega^{\beta_1}\lambda_1 + \ldots + \omega^{\beta_\sigma}\lambda_\sigma. \tag{8}$$

Pour comparer α et β, et calculer leur somme et leur différence, nous emploierons les formules

$$\omega^{\alpha'}x' + \omega^{\alpha'}x = \omega^{\alpha'}(x' + x) \tag{9}$$

$$\omega^{\alpha'}x' + \omega^{\alpha''}x'' = \omega^{\alpha''}x'' \qquad \alpha' < \alpha'' \tag{10}$$

où x, x', x'' sont des nombres finis.

Ce sont des généralisations des formules (2) et (3), § 17.

Pour le calcul du produit $\alpha\beta$ interviennent les formules

$$\alpha\lambda = \omega^{\alpha_0}x_0\lambda + \omega^{\alpha_1}x_1 + \ldots + \omega^{\alpha_\tau}x_\tau \qquad 0 < \lambda < \omega; \tag{11}$$

$$\alpha\omega = \omega^{\alpha_0 + 1}; \tag{12}$$

$$\alpha\omega^{\beta'} = \omega^{\alpha_0 + \beta'}, \ \beta' > 0. \tag{13}$$

L'exponentiation est facile à effectuer grâce à la formule suivante :

$$\alpha^\lambda = \omega^{\alpha_0\lambda}x_0 + \ldots, \qquad 0 < \lambda < \omega. \tag{14}$$

Les termes venant à la droite ont un degré moindre que celui du premier. Il en résulte que les séries fondamentales $\{\alpha^\lambda\}$ et $\{\omega^{\alpha_0\lambda}\}$ sont équivalentes, de sorte que

$$\alpha^\omega = \omega^{\alpha_0\omega}, \qquad \alpha_0 > 0, \tag{15}$$

et par suite, en vertu du théorème E, § 18,

$$\alpha^{\omega\beta'} = \omega^{\alpha_0\omega\beta'}, \qquad \alpha_0 > 0, \qquad \beta' > 0.$$

A l'aide de ces formules, on démontre facilement les théorèmes suivants :

Digitized by Google

C. *Si les premiers termes* $\omega^{\alpha_0}\varkappa_0$ *et* $\omega^{\beta_0}\lambda_0$ *des formes normales de deux nombres* α *et* β *ne sont pas égaux,* α *est plus petit ou plus grand que* β, *suivant que* $\omega^{\alpha_0}\varkappa_0$ *est plus petit ou plus grand que* $\omega^{\beta_0}\lambda_0$.

Si on a

$$\omega^{\alpha_0}\varkappa_0 = \omega^{\beta_0}\lambda_0,\ \omega^{\alpha_1}\varkappa_1 = \omega^{\beta_1}\lambda_1,\ \ldots,\ \omega^{\alpha_\rho}\varkappa_\rho = \omega^{\beta_\rho}\lambda_\rho$$

α *est plus petit ou plus grand que* β, *suivant que* $\omega^{\alpha_{\rho+1}}\varkappa_{\rho+1}$ *est plus petit ou plus grand que* $\omega^{\beta_{\rho+1}}\lambda_{\rho+1}$.

D. *Si le degré* α_0 *de* α *est plus petit que le degré* β_0 *de* β, *on a*

$$\alpha + \beta = \beta.$$

Si $\alpha_0 = \beta_0$, *on a*

$$\alpha + \beta = \omega^{\beta_0}(\varkappa_0 + \lambda_0) + \omega^{\beta_1}\lambda_1 + \ldots + \omega^{\beta_\sigma}\lambda_\sigma .$$

Mais si

$$\alpha_0 > \alpha_1 > \ldots, > \alpha_\rho \geqq \beta_0 \qquad \alpha_{\rho+1} < \beta_0,$$

on a

$$\alpha + \beta = \omega^{\alpha_0}\varkappa_0 + \ldots + \omega^{\alpha_\rho}\varkappa_\rho + \omega^{\beta_0}\lambda_0 + \omega^{\beta_1}\lambda_1 + \ldots\ \omega^{\beta_\sigma}\lambda_\sigma.$$

E. *Si* β *est de la deuxième espèce* ($\beta_\sigma > 0$), *on a*

$$\alpha\beta = \omega^{\alpha_0+\beta_0}\lambda_0 + \omega^{\alpha_0+\beta_1}\lambda_1 + \ldots + \omega^{\alpha_0+\beta_\sigma}\lambda_\sigma = \omega^{\alpha_0}\beta;$$

mais si β *est de la première espèce* ($\beta_\sigma = 0$), *on a*

$$\alpha\beta = \omega^{\alpha_0+\beta_0}\lambda_0 + \omega^{\alpha_0+\beta_1}\lambda_1 + \ldots + \omega^{\alpha_0+\beta_{\sigma-1}}\lambda_{\sigma-1} + \omega^{\alpha_0}\varkappa_0\lambda_\sigma + \omega^{\alpha_1}\varkappa_1 + \ldots + \omega^{\alpha_\tau}\varkappa_\tau.$$

F. *Si* β *est de la deuxième espèce* ($\beta_\sigma > 0$), *on a*

$$\alpha\beta = \omega^{\alpha_0}\beta;$$

mais si β *est de la première espèce* ($\beta_\sigma = 0$), *et de la forme* $\beta = \beta' + \lambda_\sigma$ *où* β' *est de la deuxième espèce, on a*

$$\alpha\beta = \omega^{\alpha_0}\beta'\alpha\lambda_\sigma.$$

Digitized by Google

G. *Tout nombre* α *de la deuxième classe peut être mis, d'une seule manière, sous la forme du produit.*

$$\alpha = \omega^{\gamma_0} x_\tau (\omega^{\gamma_1} + 1) x_{\tau-1} (\omega^{\gamma_2} + 1) x_{\tau-2} \dots (\omega^{\gamma_\tau} + 1) x_0$$

et l'on a

$$\gamma_0 = \alpha_\tau, \gamma_1 = \alpha_{\tau-1} - \alpha_\tau, \gamma_2 = \alpha_{\tau-2} - \alpha_{\tau-1}, \dots \gamma_\tau = \alpha_0 - \alpha_1,$$

tandis que $x_0, x_1, \dots, x_\tau$ *ont la même signification que dans la forme normale. Les facteurs* $\omega^\gamma + 1$ *sont tous indécomposables.*

II. *Tout nombre* α *de la deuxième classe et de deuxième espèce, peut être mis, d'une seule manière, sous la forme*

$$\alpha = \omega^{\gamma_0} \alpha',$$

où γ_0 *est* > 0 *et* α' *est un nombre de première espèce, appartenant à la première ou à la deuxième classe.*

I. *Pour que deux nombres* α *et* β *de la deuxième classe vérifient la relation*

$$\alpha + \beta = \beta + \alpha,$$

il est nécessaire et suffisant qu'ils aient la forme

$$\alpha = \gamma\mu, \qquad \beta = \gamma\nu,$$

où μ *et* ν *sont deux nombres de la première classe.*

K. *Pour que deux nombres* α *et* β *de la deuxième classe vérifient la relation*

$$\alpha\beta = \beta\alpha,$$

il est nécessaire et suffisant qu'ils aient la forme

$$\alpha = \gamma^\mu, \qquad \beta = \gamma^\nu,$$

où μ *et* ν *sont deux nombres de la première classe.*

Pour montrer la portée de la *forme normale* des nombres de la dernière classe, et du *développement en produit* qui lui est intimement lié, nous donnerons ici les démonstrations des théorèmes I et K qui s'en déduisent.

Digitized by Google

De l'hypothèse

$$\alpha + \beta = \beta + \alpha$$

nous concluons tout d'abord que les degrés α_0 et β_0 de α et β sont égaux. Car, si par exemple α_0 était $< \beta_0$, on aurait, d'après le thèorème D,

$$\alpha + \beta = \beta;$$

donc aussi

$$\beta + \alpha = \beta,$$

ce qui est impossible, puisque [(2), § 14]

$$\beta + \alpha > \beta.$$

Nous pouvons donc poser

$$\alpha = \omega^{\alpha_0}\mu + \alpha', \qquad \beta = \omega^{\alpha_0}\nu + \beta',$$

où les membres α' et β' sont de degré plus petit que α_0, et μ et ν des nombres finis différents de 0.

D'après le théorème D, on a

$$\alpha + \beta = \omega^{\alpha_0}(\mu + \nu) + \beta', \qquad \beta + \alpha = \omega^{\alpha_0}(\mu + \nu) + \alpha';$$

donc

$$\omega^{\alpha_0}(\mu + \nu) + \beta' = \omega^{\alpha_0}(\mu + \nu) + \alpha'$$

et par suite (théorème D, § 14)

$$\beta' = \alpha'.$$

Nous avons ainsi

$$\alpha = \omega^{\alpha_0}\mu + \alpha', \qquad \beta = \omega^{\alpha_0}\nu + \alpha',$$

et si l'on pose

$$\omega^{\alpha_0} + \alpha' = \gamma,$$

on a, d'après (11),

$$\alpha = \gamma\mu, \qquad \beta = \gamma\nu.$$

Supposons maintenant que les nombres α et β de la deuxième classe et de *première espèce* vérifient la relation

$$\alpha\beta = \beta\alpha$$

Digitized by Google

et supposons que

$$\alpha > \beta.$$

Mettons les nombres α et β sous forme de produit (théorème G) et soit

$$\alpha = \delta\alpha', \qquad \beta = \delta\beta',$$

où les premiers facteurs de gauche de α' et β' (sauf 1) sont différents. On a alors

$$\alpha' > \beta'$$

et

$$\alpha'\delta\beta' = \beta'\delta\alpha'.$$

Tous les nombres intervenant ici et dans la suite sont de *première espèce*, d'après la supposition faite sur α et β.

La dernière équation fait immédiatement reconnaître (eu égard au théorème G) que les nombres α' et β' ne peuvent, tous les deux, être transfinis, car, dans ce cas, leurs premiers facteurs communs de gauche seraient égaux. Ils ne peuvent non plus être finis tous deux; car δ serait alors transfini et, en désignant par $\varkappa$ son premier facteur fini de gauche, on aurait

$$\alpha'\varkappa = \beta'\varkappa$$

et par suite

$$\alpha' = \beta'.$$

On a donc nécessairement

$$\alpha' > \omega, \qquad \beta' < \omega.$$

Mais le nombre fini β' doit être égal à 1,

$$\beta' = 1$$

car autrement ce serait un diviseur du facteur de gauche de α'.

Nous arrivons à ce résultat que $\beta = \delta$, et par suite

$$\alpha = \beta\alpha'$$

où α' est un nombre de première espèce appartenant à la deuxième classe et qui doit être plus petit que α.

$$\alpha' < \alpha.$$

Digitized by Google

Entre α' et β existe la relation

$$\alpha'\beta = \beta\alpha'.$$

Si α' est aussi plus grand que β, on démontre de la même manière l'existence d'un nombre transfini de première espèce $\alpha'' < \alpha'$, tel que

$$\alpha' = \beta\alpha'', \qquad \alpha''\beta = \beta\alpha''.$$

Dans le cas où α'' est encore plus grand que β, il existe un nombre $\alpha''' < \alpha''$, tel que

$$\alpha'' = \beta\alpha''', \qquad \alpha'''\beta = \beta\alpha''',$$

et ainsi de suite.

La série des nombres décroissants α', α'', α''', ..., doit être finie (th. B, § 16).

Donc, pour un indice fini déterminé ρ_0, on a

$$\alpha^{(\rho_0)} \leqq \beta.$$

Si

$$\alpha^{(\rho_0)} = \beta,$$

il vient

$$\alpha = \beta^{\rho_0+1}, \qquad \beta = \beta;$$

le théorème K est démontré, et l'on a

$$\gamma = \beta, \qquad \mu = \rho_0 + 1, \qquad \nu = 1.$$

Mais si

$$\alpha^{(\rho_0)} < \beta,$$

nous posons

$$\alpha^{(\rho_0)} = \beta_1$$

et nous obtenons

$$\alpha = \beta^{\rho_0}\beta_1, \qquad \beta\beta_1 = \beta_1\beta, \qquad \beta_1 < \beta.$$

Par conséquent, il y a aussi un nombre fini ρ_1, tel que

$$\beta = \beta^{\rho_1}\beta_2, \qquad \beta_1\beta_2 = \beta_2\beta_1, \qquad \beta_2 < \beta_1.$$

Digitized by Google

On a d'une façon analogue

$$\beta_1 = \beta_1^{\beta_2}\beta_3, \qquad \beta_2\beta_3 = \beta_3\beta_2, \qquad \beta_3 < \beta_2,$$

et ainsi de suite

La série des nombres décroissants β_1, β_2, β_3, ... doit être limitée d'après le théorème B, § 16.

Il existe donc un nombre fini $\varkappa$, tel que

$$\beta_{\varkappa-1} = \beta_\varkappa^{\beta_\varkappa}.$$

Si nous posons maintenant

$$\beta_\varkappa = \gamma,$$

nous aurons

$$\alpha = \gamma^\mu, \qquad \beta = \gamma,$$

où μ et ν sont le numérateur et le dénominateur de la fraction continue

$$\frac{\mu}{\nu} = \rho_0 + \frac{1}{\rho_1 + \ddots \cdot \frac{1}{\rho_\varkappa}}.$$

§ 20. — *Les nombres ε de la deuxième classe numérique.*

La forme normale du nombre α,

(1) $$\alpha = \omega^{\alpha_0}\varkappa_0 + \omega^{\alpha_1}\varkappa_1 + \ldots, \alpha_0 > \alpha_1 > \ldots, 0 < \varkappa < \omega,$$

nous montre immédiatement, eu égard au théorème F, § 18, que le degré α_0 de α n'est jamais supérieur à α. On peut se demander s'il n'y a pas des nombres α, pour lesquels $\alpha_0 = \alpha$.

Dans ce cas, la forme normale devrait évidemment se réduire au premier terme et même à ω^α; α devrait donc être racine de l'équation

(2) $$\omega^\varepsilon = \varepsilon.$$

D'ailleurs toute racine de cette équation aurait la forme normale ω^α et par suite serait égale à son degré.

Les nombres de la deuxième classe, qui sont égaux à leur

Digitized by Google

degré, coïncident donc avec les racines de l'équation (2). Nous nous proposons de déterminer l'ensemble de ces racines; pour les séparer de tous les autres nombres, nous les nommerons les *nombres* ε *de la deuxième classe.*

L'existence de tels nombres ε résulte du théorème suivant :

A. *Si* γ *est un nombre quelconque de la première ou de la deuxième classe, ne vérifiant pas l'équation* (2), *les équations*

$$\gamma_1 = \omega^{\gamma}, \quad \gamma_2 = \omega^{\gamma_1}, \ \ldots, \ \gamma_\nu = \omega^{\gamma_{\nu-1}}, \ \ldots$$

déterminent une série fondamentale $\{\gamma_\nu\}$. *La limite* $E(\gamma)$ *de cette série fondamentale est toujours un nombre* ε.

Démonstration. — Puisque γ n'est pas un nombre ε, on a $\omega^{\gamma} > \gamma$, c'est-à-dire $\gamma_1 > \gamma$. D'après le théorème B, § 18, on a aussi $\omega^{\gamma_1} > \omega^{\gamma}$, c'est-à-dire $\gamma_2 > \gamma_1$, et de la même manière $\gamma_3 > \gamma_2$, et ainsi de suite. La suite $\{\gamma_\nu\}$ est donc une série fondamentale. Désignons par $E(\gamma)$ sa limite, on a

$$\omega^{E(\gamma)} = \lim. \omega^{\gamma_\nu} = \lim. \gamma_{\nu+1} = E(\gamma).$$

$E(\gamma)$ est donc un nombre ε. —

B. *Le nombre* $\varepsilon_0 = E(1) = lim.\ \omega_\nu$, *où*

$$\omega_1 = \omega, \ \omega_2 = \omega^{\omega_1}, \ \ldots, \ \omega_\nu = \omega^{\omega_{\nu-1}}, \ \ldots$$

est le plus petit de tous les nombres ε.

Soit ε' un nombre α tel que

$$\omega^{\varepsilon'} = \varepsilon'.$$

Comme ε' est plus grand que ω, $\omega^{\varepsilon'}$ est plus grand que ω^{ω}, c'est-à-dire $\varepsilon' > \omega_1$. Il en résulte de même $\omega^{\varepsilon'} > \omega^{\omega_1}$ ou $\varepsilon' > \omega_2$, et ainsi de suite.

D'une façon générale on a

$$\varepsilon' > \omega$$

et il en résulte

$$\varepsilon' \geqq \lim. \omega_\nu,$$

Digitized by Google

c'est-à-dire

$$\varepsilon' \geqq \varepsilon_0.$$

$\varepsilon_0 = E(1)$ est donc le plus petit de tous les nombres ε.

C. *Si ε' est un nombre ε quelconque, ε'' le nombre ε immédiatement supérieur et γ un nombre quelconque intermédiaire,*

$$\varepsilon' < \gamma < \varepsilon''.$$

$E(\gamma)$ *est égal à* ε''.

Démonstration. — De

$$\varepsilon' < \gamma < \varepsilon''$$

il résulte

$$\omega^{\varepsilon'} < \omega^{\gamma} < \omega^{\varepsilon''},$$

c'est-à-dire

$$\varepsilon' < \gamma_1 < \varepsilon''.$$

Nous en déduisons par la même procédé

$$\varepsilon' < \gamma_2 < \varepsilon'',$$

et ainsi de suite. Nous avons en général

$$\varepsilon' < \gamma_\nu < \varepsilon'',$$

d'où il résulte

$$\varepsilon' < E(\gamma) \leqq \varepsilon''.$$

Mais $E(\gamma)$ est un nombre ε (th. A) et ne peut être inférieur au nombre ε'' qui est le nombre ε venant immédiatement après ε'. Donc

$$E(\gamma) = \varepsilon''.$$

$\varepsilon' + 1$ n'est pas un nombre ε, car il résulte de l'équation de définition $\varepsilon = \omega^\varepsilon$, que tous les nombres ε sont de deuxième espèce; donc $\varepsilon' + 1$ est sûrement plus petit que ε'' et par suite :

Digitized by Google

D. *Si* ε' *est un nombre* ε *quelconque,* $E(\varepsilon' + 1)$ *est le nombre* ε *immédiatement supérieur.*

Après le nombre ε initial ε_0, vient le nombre ε immédiatement supérieur que nous nommerons ε_1

$$\varepsilon_1 = E(\varepsilon_0 + 1);$$

puis le nombre ε immédiatement supérieur ε_2

$$\varepsilon_2 = E(\varepsilon_1 + 1),$$

et ainsi de suite

En général, le $(\nu + 1)^{\text{ième}}$ nombre ε est donné par la formule de récurrence

$$\varepsilon_\nu = E(\varepsilon_{\nu-1} + 1). \tag{3}$$

Mais la série infinie

$$\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_\nu, \ldots$$

ne contient pas tous les nombres ε, comme il résulte du théorème suivant :

E. *Si* $\varepsilon, \varepsilon', \varepsilon'', \ldots$ *est une série infinie de nombres* ε *tels que*

$$\varepsilon < \varepsilon' < \varepsilon'' \ldots \varepsilon^{(\nu)} < \varepsilon^{(\nu+1)} \ldots,$$

le nombre lim. $\varepsilon^{(\nu)}$ *est un nombre* ε *et c'est précisément le nombre immédiatement supérieur à tous les* $\varepsilon^{(\nu)}$.

Démonstration. — Elle résulte de la formule

$$\omega^{\lim_\nu \varepsilon^{(\nu)}} = \lim . \omega^{\varepsilon^{(\nu)}} = \lim . \varepsilon^{(\nu)}$$

et de ce fait que le nombre lim. $\varepsilon^{(\nu)}$ est le nombre de la deuxième classe immédiatement supérieur à tous les $\varepsilon^{(\nu)}$.

F. *La réunion de tous les nombres* ε *de la deuxième classe, rangés par ordre de grandeur croissante, forme un ensemble bien ordonné, qui a le type* Ω *de la deuxième classe numérique, où les éléments sont rangés par ordre de grandeur croissante; cet ensemble a donc la puissance alef-un.*

Digitized by Google

Démonstration. — La réunion de tous les nombres ε de la deuxième classe, rangés par ordre de grandeur, forme un ensemble bien ordonné (th. C, § 16):

$$(4) \qquad \varepsilon_0, \varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_\nu, \ldots, \varepsilon_\omega, \varepsilon_{\omega+1}, \ldots, \varepsilon_{\alpha'}, \ldots$$

dont la loi de formation est exprimée par les théorèmes D et E.

Si l'indice α' ne parcourait pas tous les nombres de la deuxième classe, il y aurait un nombre α qui serait le plus petit de tous les nombres qu'il n'attend pas. Mais ceci contredit le théorème D, si α est de la première espèce et le théorème E, si α est de la deuxième espèce; α' prend donc toutes les valeurs du nombre de la deuxième classe.

Si nous désignons par Ω le type de la deuxième classe, le type de (4) est

$$\omega + \Omega = \omega + \omega^2 + (\Omega - \omega^2);$$

puis comme $\omega + \omega^2 = \omega^2$

$$\omega + \Omega = \Omega.$$

L'on en déduit

$$\overline{\omega + \Omega} = \bar{\Omega} = \aleph_1$$

G. *Si ε est un nombre ε quelconque, et α un nombre arbitraire de la première ou de la deuxième classe, qui est plus petit que ε*

$$\alpha < \varepsilon$$

ε vérifie les trois équations

$$\alpha + \varepsilon = \varepsilon, \qquad \alpha\varepsilon = \varepsilon, \qquad \alpha^\varepsilon = \varepsilon.$$

Démonstration. — Si α_0 est le degré de α, on a $\alpha_0 \leqq \alpha < \varepsilon$. Mais le degré de $\varepsilon = \omega^\varepsilon$ est ε; le degré de α est donc plus petit que le degré de ε. Il en résulte donc, d'après le théorème D, § 19,

$$\alpha + \varepsilon = \varepsilon.$$

et par suite aussi

$$\alpha_0 + \varepsilon = \varepsilon.$$

Digitized by Google

Nous avons d'ailleurs, d'après la formule (13), § 19,

$$\alpha\varepsilon = \alpha\omega^{\varepsilon} = \omega^{\alpha_0 + \varepsilon} = \omega^{\varepsilon} = \varepsilon,$$

et par suite aussi

$$\alpha_0\varepsilon = \varepsilon.$$

Enfin nous avons, d'après la formule (16), § 19,

$$\alpha^{\varepsilon} = \alpha^{\omega^{\varepsilon}} = \omega^{\alpha_0\omega^{\varepsilon}} = \omega^{\alpha_0\varepsilon} = \omega^{\varepsilon} = \varepsilon.$$

H. *Si α est un nombre quelconque de la deuxième classe, l'équation*

$$\alpha^{\xi} = \xi$$

n'a pas d'autres racines que les nombres ε plus grands que α.

Démonstration. — Soit β une racine de l'équation

$$\alpha^{\xi} = \xi,$$

on a

$$\alpha^{\beta} = \beta,$$

et il en résulte immédiatement

$$\beta > \alpha.$$

D'ailleurs β doit être de deuxième espèce, sinon

$$\alpha^{\beta} > \beta.$$

Nous avons donc, d'après le théorème F, § 19,

$$\alpha^{\beta} = \omega^{\alpha_0\beta},$$

et par suite

$$\omega^{\alpha_0\beta} = \beta.$$

D'après le théorème F, § 19,

$$\omega^{\alpha_0\beta} \geqq \alpha_0\beta;$$

Digitized by Google

donc

$$\beta \geqq \alpha_0 \beta,$$

et comme β ne peut être plus grand que $\alpha_0 \beta$, on a

$$\beta = \alpha_0 \beta.$$

Donc

$$\omega^\beta = \beta$$

et β est un nombre ε, qui est plus grand que α.

Halle, mars 1897.

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

ISSALY. — Optique géométrique (8e Mémoire). Complément aux propriétés polarisatrices des faisceaux de rayons en général..... 1

E. MONNET. — Sur l'étude calorimétrique complète d'un sel. 41

H. PÉLABON. — Sur la dissociation de l'acide sélénhydrique. 141

H. PÉLABON. — Sur l'absorption de l'hydrogène sulfuré par le soufre liquide et la combinaison directe du soufre et de l'hydrogène..... 257

DE TANNENBERG. — Théorie des formes du 4e degré..... 277

DE TANNENBERG. — Sur le mouvement d'un corps solide pesant..... 309

P. DUHEM. — Sur l'intégrale des équations des petits mouvements d'un solide isotrope..... 317

P. DUHEM. — Sur les isothermes d'un mélange de deux gaz et sur une extension du théorème de Maxwell..... 331

G. CANTOR. — Sur les fondements de la théorie des ensembles transfinis..... 343

Bordeaux. — Imp. G. GOUNOUILHOU. rue Guiraude, 11.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

DU 2e FASCICULE DU TOME III

DE TANNENBERG. — Théorie des formes du 4e degré.... . 277

DE TANNENBERG. — Sur le mouvement d'un corps solide pesant..... 309

P. DUHEM. — Sur l'intégrale des équations des petits mouvements d'un solide isotrope..... 317

P. DUHEM. — Sur les isothermes d'un mélange de deux gaz et sur une extension du théorème de Maxwell..... 331

G. CANTOR. — Sur les fondements de la théorie des ensembles transfinis..... 343

Bordeaux.—Imp. G. GOUNOUILHOU, rue Guiraude, 11.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

3 2044 106 221 047

Digitized by Google